

WW 2009

Poboljššan proces koagulacije u tretmanu vode za piće

Dr Elvira Karlović, red. prof.

Dr J. Agbaba, docent

Dr M. Bečelić- Tomin, docent

Prirodno-matematički fakultet, Departman za hemiju,
biohemiju i zaštitu životne sredine.,

Novi Sad 8 -11.9.2009.god.

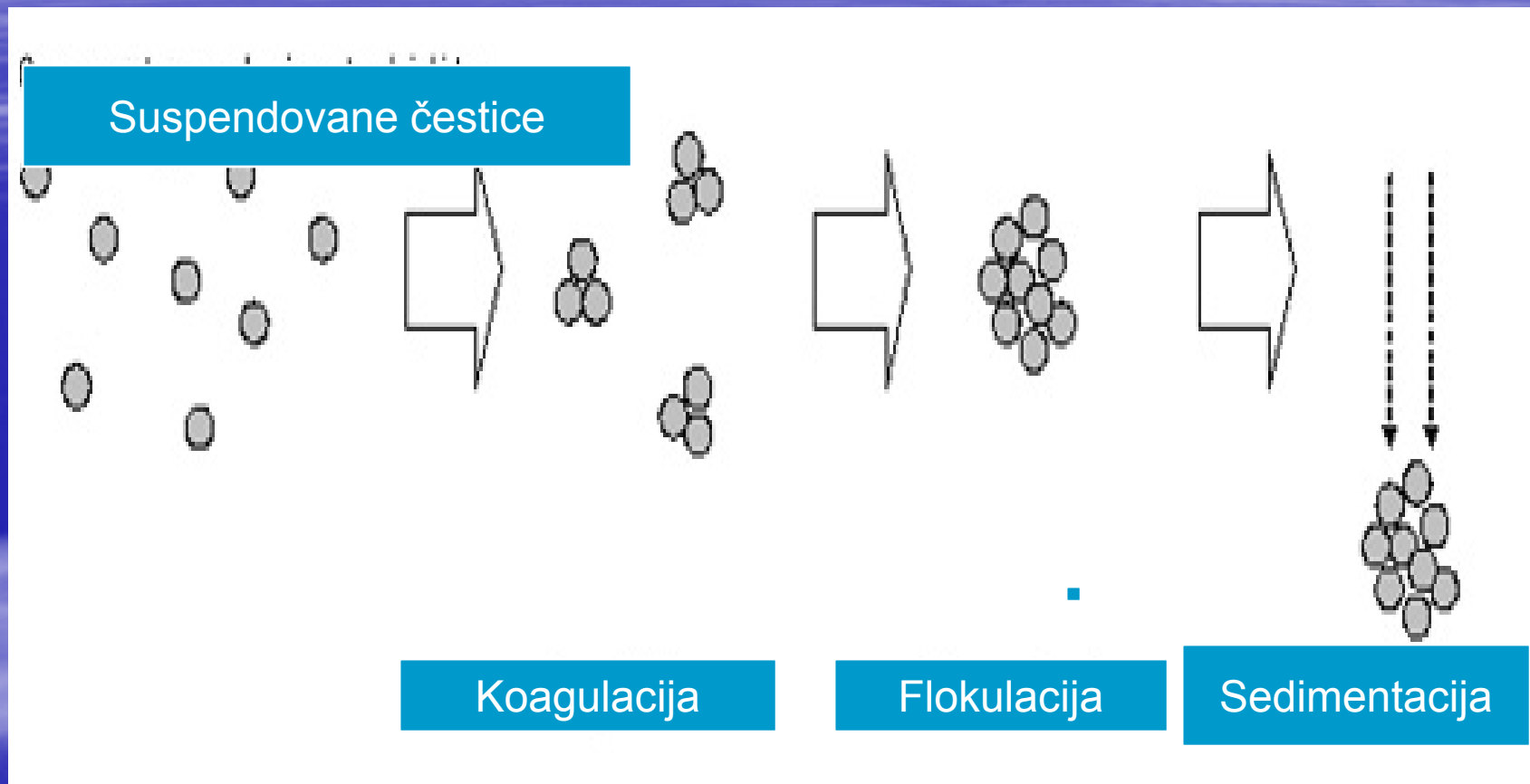
Agenda:

- Svrha koagulacije
- Definicija koagulacije i flokulacije
- Vreme taloženja čestica u vodi
- Naelektrisanje čestica
- Stabilnost koloida
- Mehanizam koagulacije
- Poboljšana koagulacija POM
- Reakcije interakcije kod koagulacije
- Naša istraživanja
- Koagulacija algi i jedinjenja antropogenog porekla
- Drugi aspekti poboljšane koagulacije

Svrha koagulacije

- Svrha koagulacije i flokulacije u tretmanu vode za piće je destabilizacija:
- suspendovanih čestica (čestice mutnoće neorganskog porekla),
- prirodnih organskih materija prisutnih u obliku koloida ili u rastvorenom obliku,
- organskih materija antropogenog porekla (rezidua pesticida),
- bakterija i algi
- U cilju obrazovanja većih flokula što pogoduje daljem tretmanu čestica bistrenjem ili filtracijom

Predtretman vode koagulacijom - flokulacijom



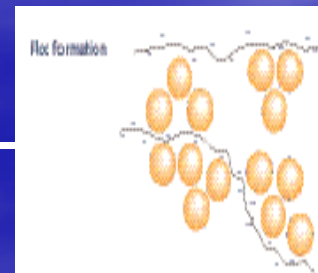
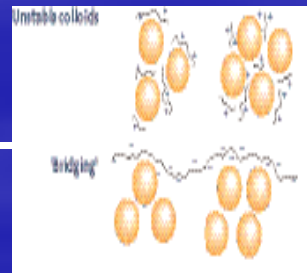
Definicije

Koagulacija

- Destabilizacija čestica i koloida u vodi neutralisanjem negativnog naelektrisanja čestica ili uklapanjem u hidroksid aluminijuma ili gvožđa
- Brzo mešanje, brzo doziranje, kratko vreme kontakta 2 min, korišćenje soli Al i Fe - koagulanata

Flokulacija

- Od koagulisanih destabilizovanih čestica ili koloida obrazuju se velike flokule dodatkom polimera flokulanata
- Sporo mešanje, kontaktno vreme 30 min, korišćenje flokulanata (polielektrolita)

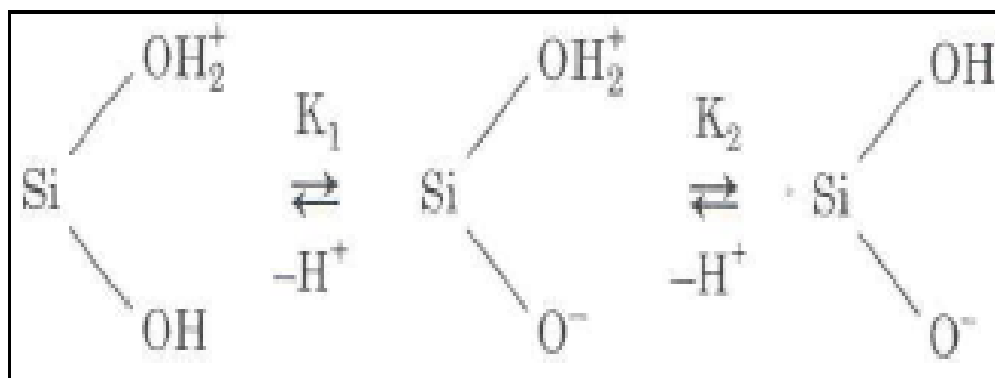


Vreme taloženja čestica

Tip čestice	Dijametar , mm	Vreme taloženja, m ⁻¹	
		Spec. masa 2	Spec. masa 1.1
Kamen	10	0,02 s	0,2 s
Grubi pesak	1	2,09s	20,9 s
Fini pesak	0,1	3,48 min	34,8 min
Glina	0,01	5,8 h	2,42 dan
Bakterija	0,001	24,19 dan	241,9 dan
Koloid	0,0001	6,66 god	66,59 god
Koloid	0,00001	665,9 god	6659 god
Koloid	0,000001	66590 god	665990 god

Naelektrisanje čestica

Čestice gline, prisutne u vodi, mogu biti raznog sastava, ali imaju slično elektrohemijsko ponašanje jer sadrže hidroksilne grupe

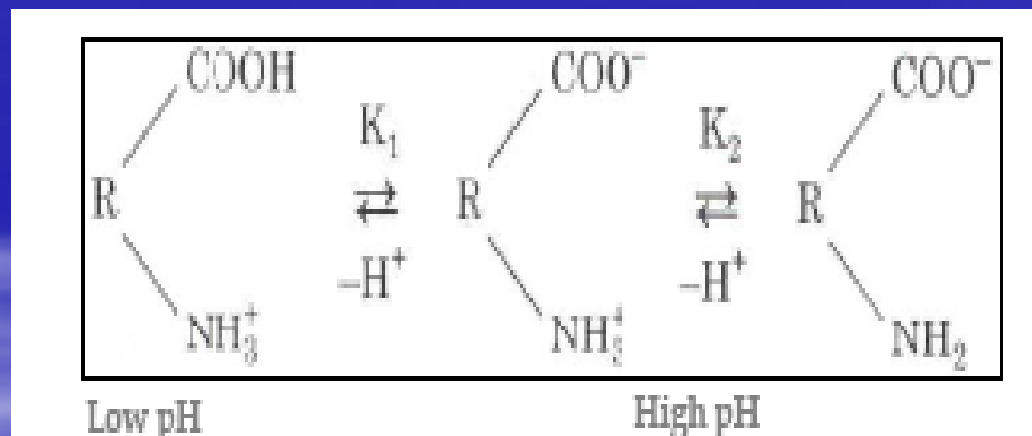


Niski pH

Visoki pH

Naelektrisanje čestica

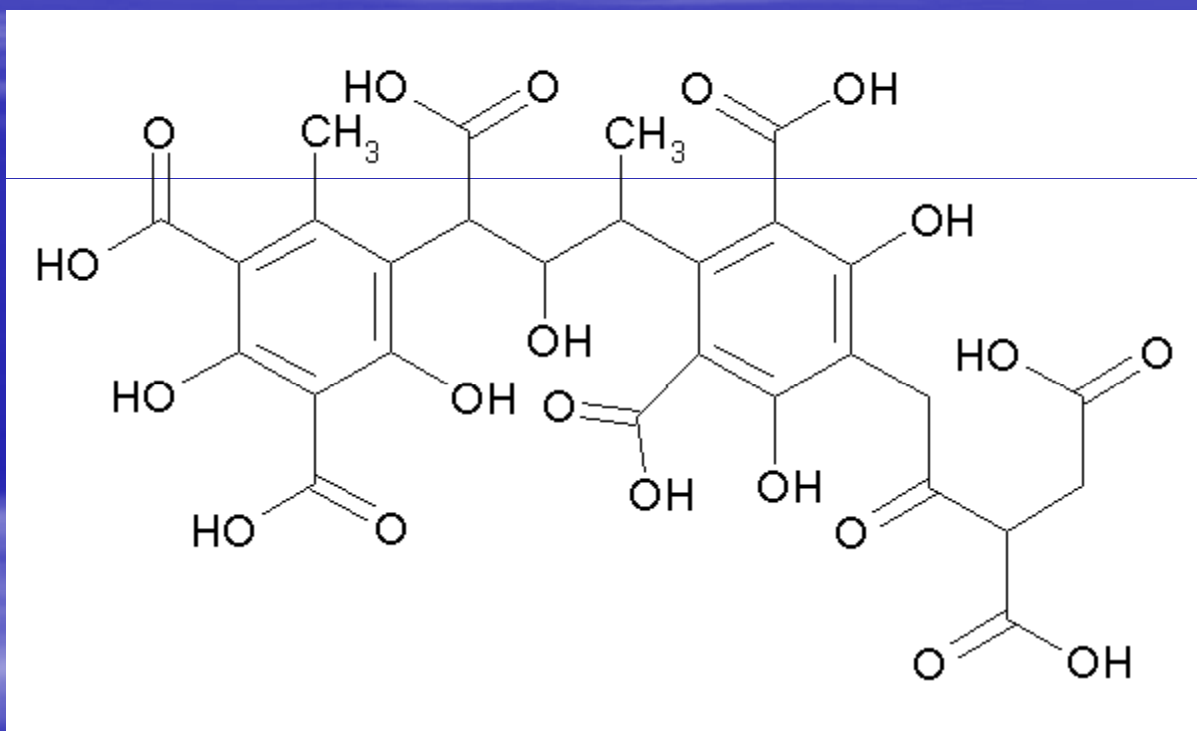
Bakterije u vodi imaju slično elektrohemijsko ponašanje, jer im naelektrisanje zavisi od pH



Niski pH

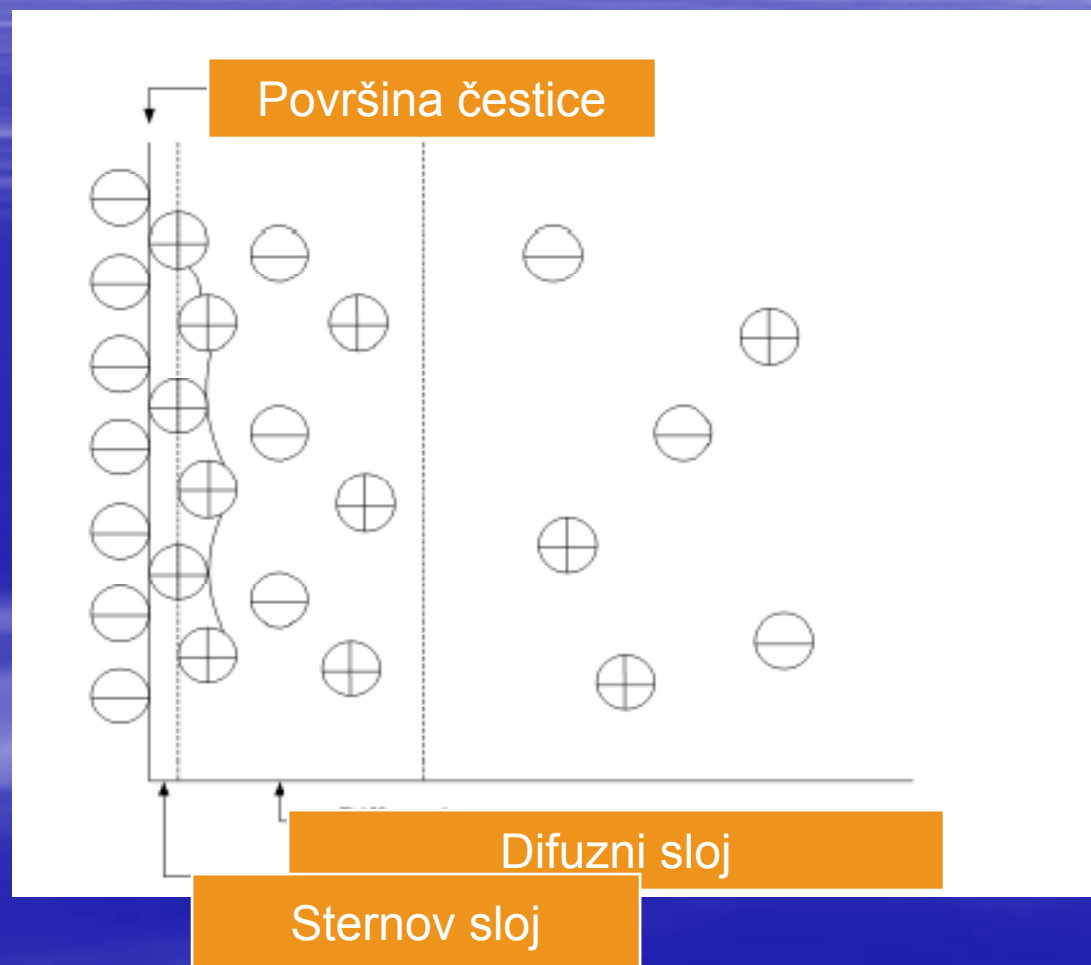
Visok pH

Naelektrisanje čestica
Prirodne organske materije
Hemijska struktura huminskih kiselina



Naelektrisanje čestica i dvostruki električni sloj

(Sternov sloj i difuzni sloj čine dvostruki električni sloj)



Naelektrisanje čestica

- Priroda naelektrisanja čestica značajno utiče na interakciju naelektrisanih čestica, a time i na efikasnost koagulacije
- U sadašnjosti nije moguće direktno meriti naelektrisanje na površini čestice
- Jedna od tehnika merenja je merenje zeta potencijala čestice
- Merenje zeta potencijala čestice teorijski korespondira sa merenjem električnog potencijala vanjskog dela difuznog dvojnog sloja elektroforetskom metodom

Stabilnost koloida

- Stabilnost koloida se može objasniti teorijom koja uzima u obzir dve vrste interakcija:
- Repulzivne elektrostatičke sile- potiču od negativnog naelektrisanja čestice
- Van der Waalsove privlačne sile – potiču od magnetnih i elektronskih rezonanci
- U ovakvom modelu ne razmatraju se hidrofilno-hidrofobne sile i sterne stabilizacije

Stabilnost koloida

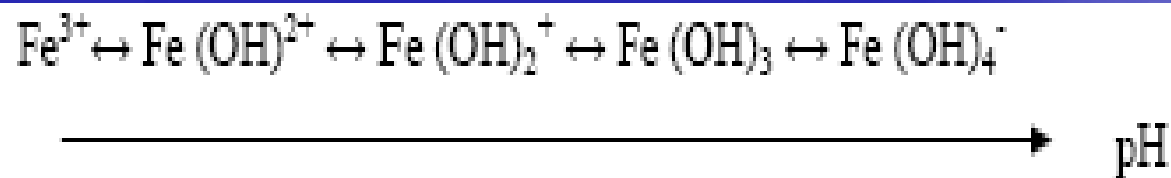
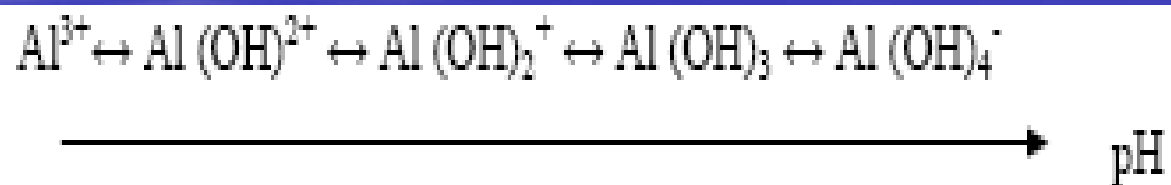
- Kada se dve čestice približavaju jedna drugoj dolazi do ukupne promene energije
- Van der Waalsove sile privlačenja dominiraju na vrlo kratkim i dugim rastojanjima kada je neto energija negativna.
- Između ova dva stanja postoji tačka gde je neto energija dostiže najveću vrednost i sprečava se agregacija čestica.
- Da se formiraju agregati treba da se prevaziđe ova energetska barijera. U tom cilju smanjuje se debljina električnog dvostrukog sloja.

Mehanizam koagulacije - kompresija električnog dvojnog sloja

- Povećanjem jonske jačine rastvora dodatkom protiv jona smanjuje se difuzioni dvostruki sloj i čestice se više približavaju i dešava se flokulacija čestica brže.
- Povećanjem jonske sile smanjuje se i zeta potencijal što takođe smanjuje repulzije između čestica.
- Viševalentni protivjoni se koncentrišu u dvostrukom sloju u većoj meri nego jedno valentni i zbog toga imaju veći uticaj na kompresiju električnog dvojnog sloja

Mehanizam koagulacije

Hidroliza soli Al(III) i Fe(III): monomerne čestice koagulantata (dimerne, trimerne i polinuklearne čestice se takođe obrazuju)

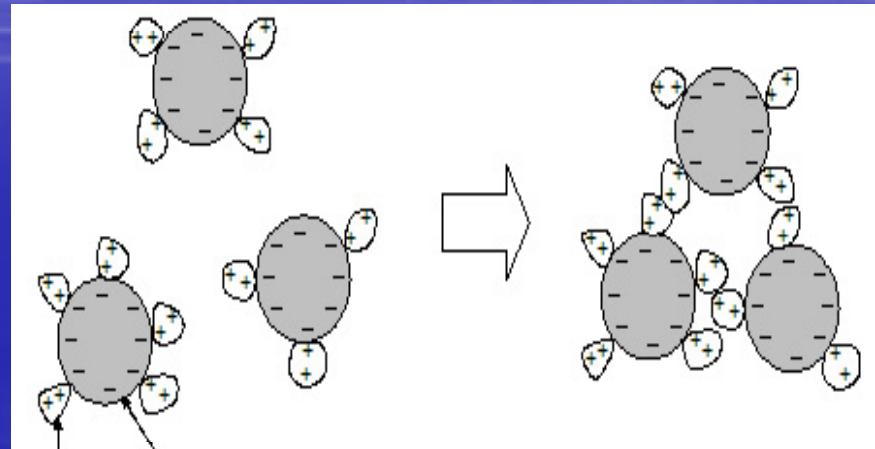


Mehanizmi koagulacije

- Destabilizacija se dešava:
- Povećanjem jonske sile što rezultuje u kompresiji dvostrukog sloja i zeta potencijala
- Specifična adsorpcija protiv jona da se neutrališe naelektrisanje čestice
- Sweep koagulacija
- Povezivanje čestica preko umrežavanja (samo u slučaju čestica)

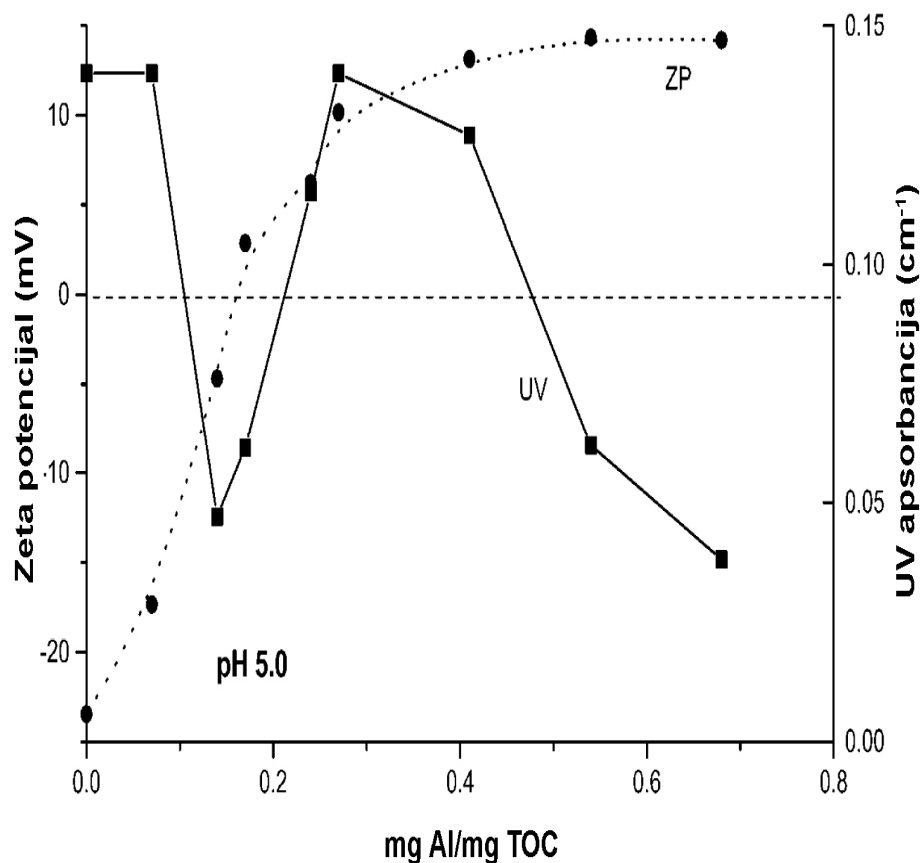
Mehanizam koagulacije – neutralizacija naelektrisanja

- Čestice su negativno naelektrisane, a čestice koagulanta pozitivno
- Pri niskim koncentracijama koagulanta, koje prekoračuju koncentraciju rastvorljivosti hidroksida metala
- Hidroksid metala se deponuje na površini čestice
- Dolazi do neutralizacije naelektrisanja ili čak i do reverzije naelektrisanja
- Dominantan mehanizam uklanjanja POM i algi



Mehanizam neutralizacije naelektrisanja

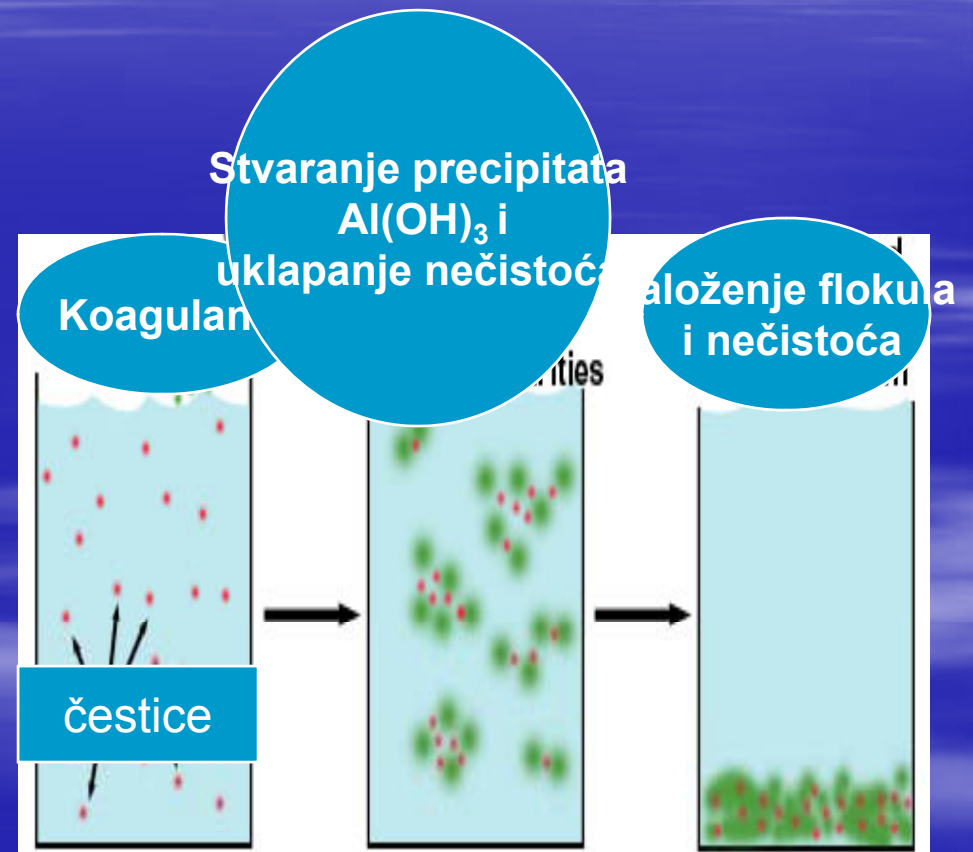
Primer mehanizma koagulacije nutralizacijom naelektrisanja



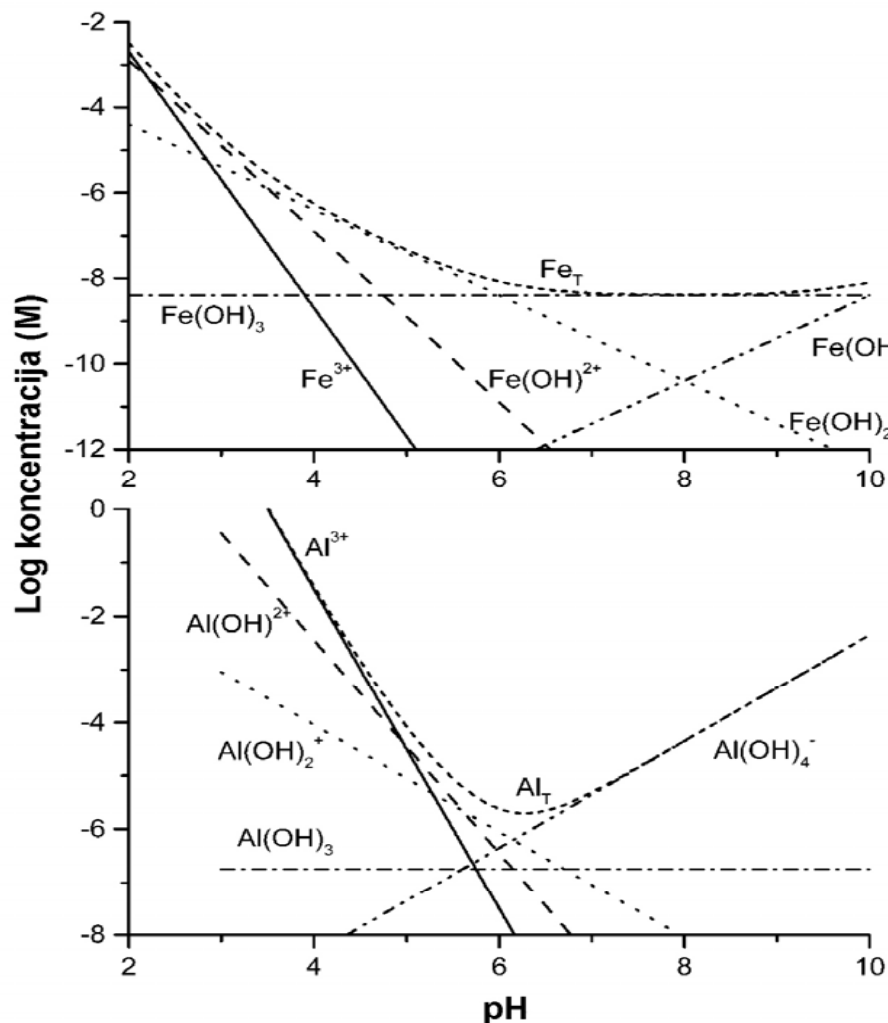
- Pri dozi aluminijum sulfata od 0,1 do 0,2 mg Al/mg TOC dešava se značajno sniženje UV apsorbanije što korespondira sa tačkom gde je reverzija zeta potencijala,
- . Pri višim dozama aluminijuma, dešava se značajno sniženje UV apsorbanije što nije u korelaciji sa sniženjem zeta potencijala.
- Implikacija je da je pri ovim parametrima koagulacije adsorpcija na hidroksidu precipitata odgovorna za uklanjanje POM

Sweep koagulacija

- Velike koncentracije koagulantata koje obezbeđuju brzo stvaranje voluminoznog hidroksida u koji se uklape čestice iz vode.
- pH je obično između 6 i 8, blisko njihovoj izoelektričnoj tački koja obezbeđuje brzo ukрупnjavanje čestica
- Ne zavisi od tipa čestica u vodi, ali zavisi od pH
- Dominantan mehanizam uklanjanja čestica mutnoće



Pažljiv odabir doze koagulanta kod sweep koagulacije



- Minimum rastvorljivosti aluminijum-hidroksida je u opsegu pH između 5,5 i 7,5 gde se i hidroksid najlakše formira.
- Region za optimalnu „sweep koagulaciju” (obrazovanje flokula koje se najbrže talože) definisan je pri dozi aluminijum-sulfata 20-50 mg/l i pri pH od 6,8 do 8,2.
- U pojedinim slučajevima visokog alkaliteta sirove vode potrebna je veća doza aluminijuma u cilju snižavanja pH vrednosti na optimalnu vrednost koja je potrebna za taloženje precipitata.

Poboljšana koagulacija POM

- U novijoj literaturi prisutna su istraživanja koagulacije POM pod nazivom „**poboljšana koagulacija**“ koja se odnosi na:
- optimizaciju doze koagulantata i pH koagulacije u cilju koagulacije prekursora dezinfekcionih nusprodukata (trihalometana, halosirćetnih kiselina) i snižavanja TOC (ukupnog organskog ugljenika) vrednosti.
- Istraživanja poboljšane koagulacije su razvijena radi postizanja sve strožijih propisa kvaliteta vode za piće vezanih za sadržaj sporednih proizvoda dezinfekcije.

Voda koja sadrži POM i čvrste
čestice je još komplikovanija za
tretman

- Hemija koagulanta + kontaminanti + hemija
vode → produkti

REAKCIJE I INTERAKCIJE KOD KOAGULACIJE

■ HEMIJA KOAGULANTA

- Al monomeri
- Al^{3+} ,
- $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$,
 $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})^{4-}$
- Al polimeri
- $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$
- mogu postojati i drugi oblici
- Čvrste čestice
- $\text{Al}(\text{OH})_3$ (am)
- $\text{Al}(\text{OH})_3$ (s)

■ KONTAMINANTI

- Čestice
- glina
- drugi metalni oksidi
- karbonati metala
- alge, protozoe, bakterije, virusi
- POM
- fulvinske kiseline
- huminske kiseline,
- tanini,
- polisaharidi i dr.

REAKCIJE I INTERAKCIJE KOD KOAGULACIJE

■ HEMIJA VODE

- pH
- Alkalitet
- Tvrdoća

■ PROIZVODI

- Rastvoreni neorganski Al
- Rastvoreni Al-POM kompleksi
- Al-POM precipitati
- $\text{Al}(\text{OH})_3$ (am) / $\text{Al}(\text{OH})_3$ (am)

Uticajni faktori koagulacije

1. Potreba za koagulantom:

- Mutnoća, TOC, UV 254 nm

2. Priroda POM:

- SUVA

3. Osobine sirove vode

pH, alkalitet, temperatura

- pH

- Utiče na površinsko naelektrisanje koloida
- Naelektrisanje funkcionalnih grupa POM
- Utiče na naelektrisanje čestica koagulanta
- Utiče na površinsko naelektrisanje flokula
- Rastvorljivost koagulanta.

- Prisustvo POM

- U prisustvu POM potrebno je dodati odgovarajuću dozu koagulanta koji neutrališe njihovo naelektrisanje. SUVA vrednost pomaže u predviđanju efekta koagulacije.

Uticaj pH

- Kod voda sa niskim alkalitetom dodatak koagulanta može toliko sniziti pH vode da se ne može sprovesti koagulacija.
- Kod voda sa visokim alkalitetom potrebno je dodati veliku dozu koagulanta da bi rezultujući pH bio u domenu optimalnog za dati koagulant.
- Klasične soli Al-hlorid i Fe-hlorid snižavaju jako pH za razliku od polimerizovanih koagulanata, dok potrošnja alkaliteta kod PACl zavisi od njihovog baziciteta.

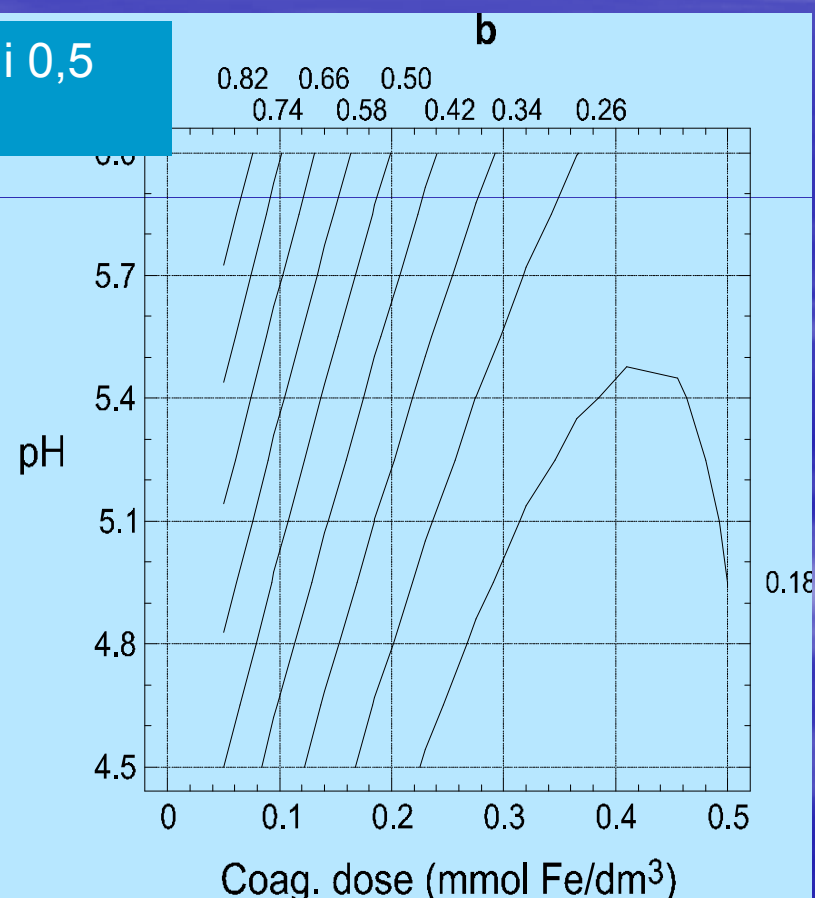
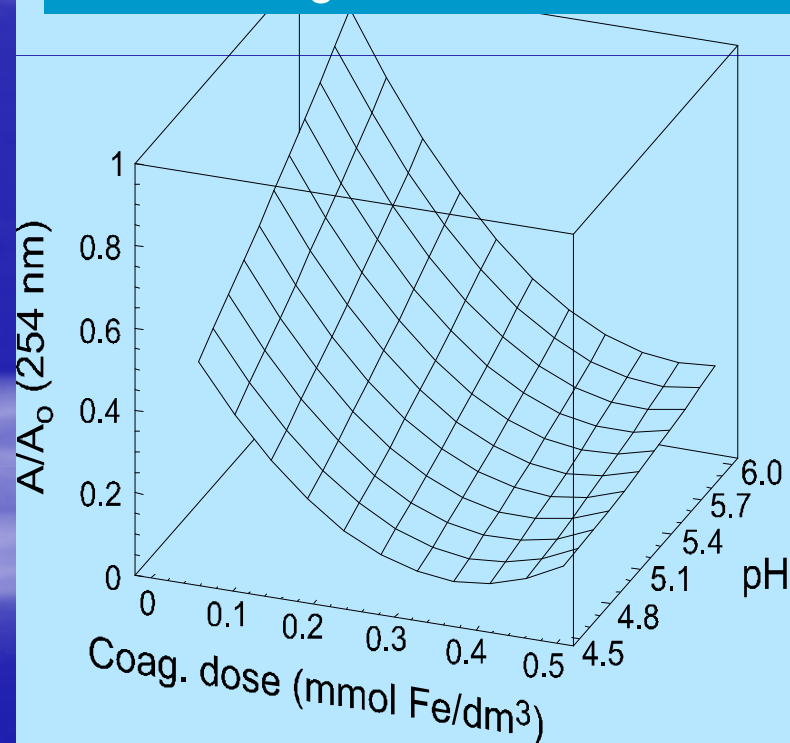
Rezultati naših istraživanja

- Karakteristike sirove podzemne vode:
- mutnoća 1 NTU, boja 80 mg Pt/l, alkalitet 800 mg CaCO_3 /l, potrošnja kalijum permanganata
- (PB) 48-55 mg KMnO_4 /l,
- UV apsorbancija na 254 nm 0,500 cm^{-1} ;
- TOC srednja vrednost 12 mg C/l.

- Utvrđeno je da se koagulacijom snižava vrednost specifične UV apsorbancije vode (SUVA), a najniža vrednost od 1,3 mg/l se postiže dodatkom
- 120 mg Al/l sa koagulantom aluminijum sulfatom ili 6 puta nižom koncentracijom PACl
- uz PACl-1 (pH 6,5 i uz 20 mg Al/l),
- što predstavlja poboljšanje koagulacije izborom pogodnog koagulanta.

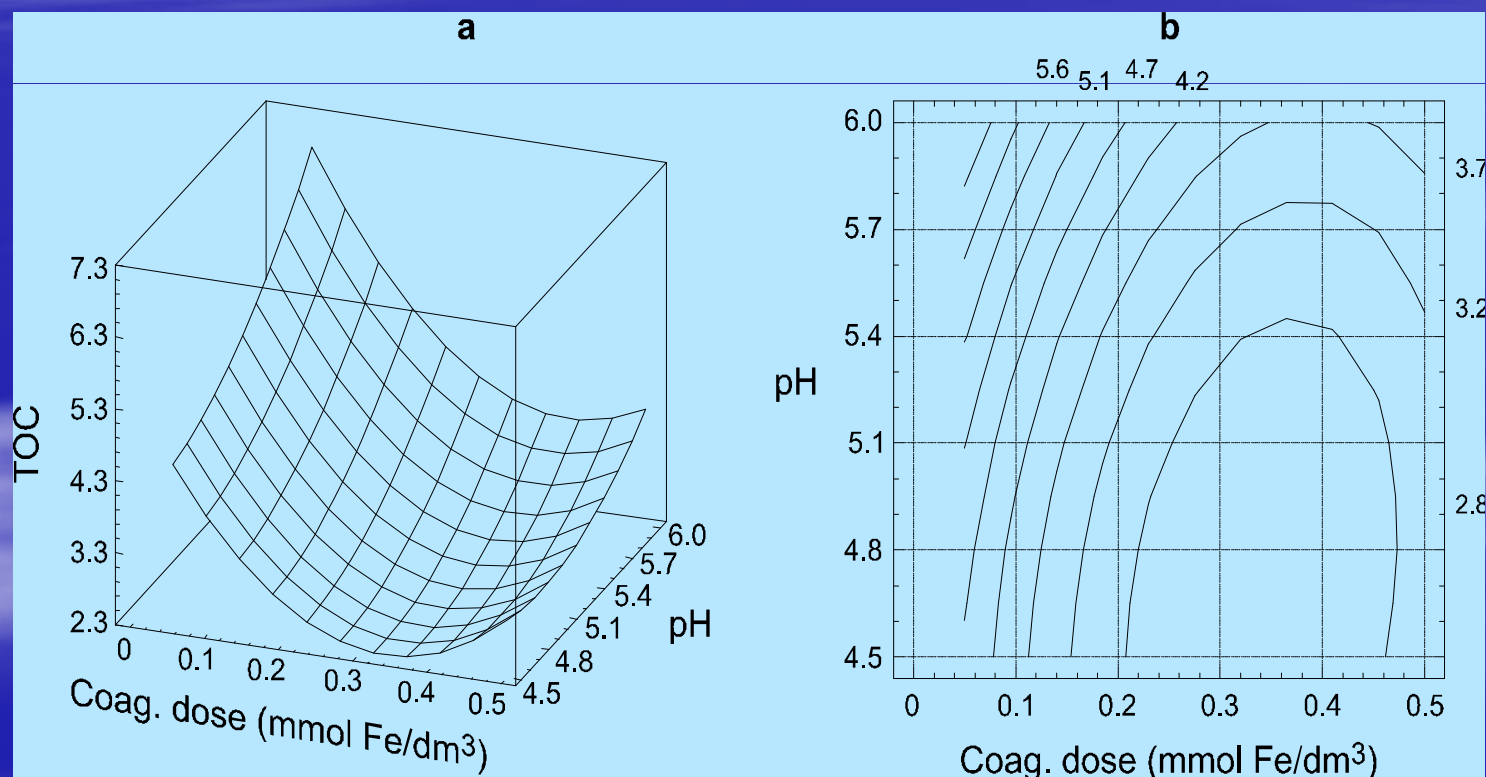
Zavisnost A/A_0 (254 nm) i parametara pH i koncentracije feri jona a) 3D prikaz; b) konturni prikaz

80% uklanjanja HM u regionu 0,22 i 0,5
mmol/ l koag. PBr – 6,4-8.1



Zavisnost TOC vrednosti i parametara pH i koncentracije feri jona

a) 3D prikaz; b) konturni dijagram



Efekat koagulacije POM bez i sa korekcije pH

- Utvrđeno je da se maksimalni.
- smanjenje UV_{254} apsorbancije od 60% postiže bez korekcije pH uz dozu 50 mg Fe/l,
- korekcijom pH (pH 5 i pH 6) koncentracijama 8 mg Fe/l i 15 mg/l, 3 i 6 puta nižim koncentracijama.

Sirova voda pre koagulacije

■ Parametar	■ Prosečna vrednost
■ TOC	■ 9,5 mg C/l
■ Permanganatni broj	■ 40,0 mg KMnO_4 /l
■ UV apsorb. (254 nm)	■ 0,510
■ pH	■ 8,0
■ Alkalitet	■ 850 mg HCO /l
■ Tvrdoća	■ 79 mg CaO /l
■ Mutnoća	■ 0,8 NTU

Uticaj pH koagulacije na uklanjanje POM iz vode

A – bez korekcije pH
B i C - uz korekciju pH

Postupak	pH koag.	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (mg Al/l)	UV aps. (254 nm)	Perm. broj (mg KMnO_4 / l)
A	6,4	100	0,060	17,2
B	5,5	30	0,060	18,4
C	4/5,5	20	0,060	11,4

- Potencijal formiranja trihalometana sirove vode i tretirane sa $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ pri različitim pH.

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	pH	PFTHM	Potencijal formiranja THM ($\mu\text{g/l}$)		
(mg Al/l)	koag.	($\mu\text{g/l}$)	CHCl_3	CHCl_2Br	CHClBr_2
0	-	426	345	73	8
100	6,4	205	101	76	28
30	5,5	158	83	53	22
20	4/5,5	173	81	67	25

Pomoću $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ se uklanjaju najbolje POM prekursori CHCl_3

Drugi aspekti poboljšane koagulacije

Sprovođenjem poboljšane koagulacije često se:

povećava doza koagulanta ili

prelazi se sa upotrebe Al-soli na soli Fe.

Tom prilikom se dolazi do značajnih promena: sniženog pH,

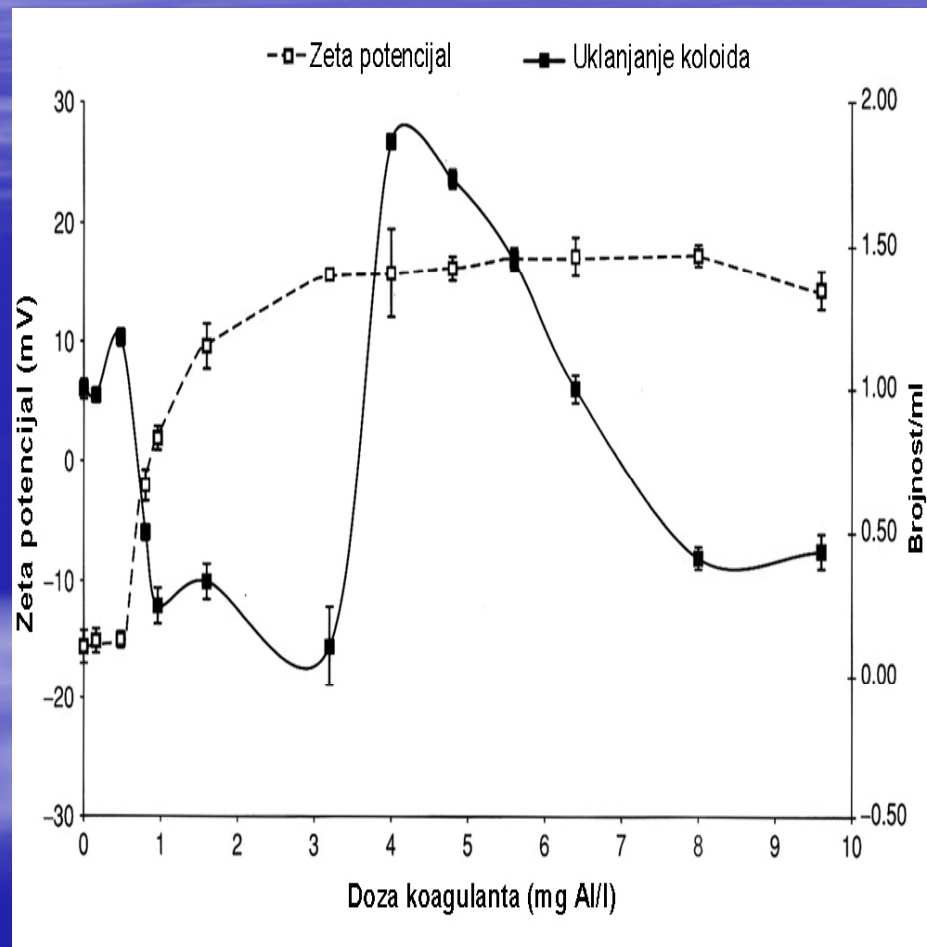
povećanja sadržaja hlorida i sulfata u vodi, povećanja koncentracije rastvorenog aluminijuma u vodi,

smanjenja alkaliteta vode, a povećanja sadržaja CO₂ u vodi.

Drugi aspekti poboljšane koagulacije

- Ponekad je potrebna korekcija pH sa krečom ili natrijum hidroksidom radi obezbeđenja pH koje je neophodno za dobijanja flokula koje se lako izdvajaju iz vode, što povećava sadržaj Na i Ca u vodi.
- Osim toga mnogi od navedenih parametara nepovoljno utiču na koroziju betona ili metala o čemu takođe treba razmisliti i voditi računa o posledicama i problemima uvođenja poboljšane koagulacije

Uklanjanje algi koagulacijom



- Cvetanje algi dovodi do produkcije prekursora nusprodukata dezinfekcije i povećanja koncentracije nusprodukata.
- Bitni problemi vezani za pojavu algi u površinskim vodama predstavljaju neprijatni mirisi, ukusi i zapušavanje filtera.

Uklanjanje jedinjenja antropogenog porekla

- Rezultati su oprečni, ali jedno istraživanje uklanjanja antropogenih supstanci matematičkim modelom, a potvrđenim JAR testom u laboratoriji su pokazala:
- da se značajan efekat uklanjanja tih jedinjenja postiže mehanizmom destabilizacije i taloženja organskih materija koje sadrže sorbovana sintetička organska jedinjenja.
- Koncentracija pesticida je bila i do 80% niža u koagulisanoj vodi (u kojoj su POM umrežene u flokule aluminijum-hidroksida) u odnosu na sirovu vodu.

Uklanjanje mutnoće

- Primenom samo procesa koagulacije u tretmanu vode ne postiže se značajna redukcija mutnoće, naprotiv,
- vrednost mutnoće kao parametra može da se povećava tokom ovog procesa imajući u vidu formiranje nerastvorljivih jedinjenja nastalih tokom dodatka hemikalija.
- Višestepeni procesi flokulacije, sedimentacije i filtracije koriste se u sprezi sa koagulacijom kako bi se postiglo dodatno snižavanje suspendovanih materija i mutnoće.

Uklanjanje biološkog i mikrobiološkog zagađenja

- Sa aspekta procesa koagulacije i flokulacije, većina bakterija i protozoa se može posmatrati kao čestice, dok se većina virusa razmatraju kao koloidne organske čestice.
- Na pravi način postavljenim performansama procesa koagulacije, flokulacije i sedimentacije postiže se 1-2 log uklanjanja bakterija, virusa i protozoa.

- Korišćenjem JAR testa, *Bell i sar. (1998)* postigli su 1-2 log uklanjanja bakterija (*E. coli* i *Clostridium perfringens* spore) i protozoa (*Giardia* ciste i *Cryptosporidium* oociste).

- Ustanovili su da je koagulant na bazi gvožđa neznatno efikasniji u odnosu na aluminijum-hidroksid ili polialuminijum-hlorid.

- Uklanjanje *cryptosporidium* oocisti je ispitivano na pilot postrojenju poboljšanim procesima koagulacije (snižanjem pH) u površinskoj rečnoj vodi koja je bila spajkovana sa *cryptosporidium* oocistama.

- Sniženje TOC je bitno poboljšano pri nižim pH i ispitivanim koagulantima (aluminijum sulfatom, feri hloridom i polialuminijum hloridom), a postignuto je i efikasno uklanjanje oocisti koagulacijom.

Poboljšana koagulacija, je proces koji omogućava veći stepen uklanjanja prirodnih organskih materija kao prekursora dezinfekcionih nusprodukata, u odnosu na konvencionalni tretman, usled optimizacije doze i vrste koagulantata i pH koagulacije.

Takođe, razvojem hemijskog tretmana vode u cilju što efikasnijeg uklanjanja organskih supstanci iz vode, danas je dostupno više različitih oksidacionih tehnika tzv. “unapređenih procesa oksidacije”.

- Unapređenim ili poboljšanim procesima tretmana vode za piće se smanjuje rizik po zdravlje ljudi
- Vode ka harmonizaciji domaće regulative sa evropskom u smislu postizanja graničnih vrednosti za sporedne proizvode dezinfekcije.

■ Hvala na pažnji