



PROCESUL DE COAGULARE - FLOCCULARE

Silvia Claudia MOȘNEAG, Violeta POPESCU

COAGULATION-FLOCCULATION PROCESS

The paper is a review of literature data related to the coagulation-flocculation process. The first part presents the theoretical basis of coagulation-flocculation, followed by the presentation of a case study related to the efficiency of a waste water treatment using diverse coagulants and anionic polyacrylamide as coagulant aid.

Keywords: coagulation, flocculation, colloidal particles
Cuvinte cheie: coagulare, flocculare, particule coloidale

1. Prezentare generală

Introducerea unor reactivi chimici care prin dizolvarea lor în apă, produce ioni de semn contrar particulelor coloidale, neutralizând total sau parțial sarcina electrică a acestora, astfel încât forțele de respingere dintre particulele în suspensie sunt reduse, conducând astfel la aglomerarea lor în microflocoane sau flocoane (agregate mai mari și mai grele). Acest procedeu de tratare a apei este denumit coagulare-flocculare¹ [1].

Istoria coagulării-flocculării se întinde pe un număr foarte mare de ani, folosirea modernă a coagulanților pentru tratarea apei a început

¹ **Coagularea** (L.coagulare - a se închea, a se face dens), constă în primul rând în destabilizarea particulei coloidale și apoi în aglomerarea particulelor în agregate mici sau flocoane.

Floccularea (L.flocculus - smoc, ghemotoc), este procesul de unire și de uniformizare a flocoanelor sub influența unei agitări lente.

în urmă cu 100 de ani. Studiile științifice legate de coagulare au debutat când a fost propusă regula lui Schultze-Hardy pentru a explica mecanismul de coagulare floclare. În conformitate cu această teorie, procesele de coagulare sunt favorizate de prezența unor electroliți cu sarcină cât mai mare și opusă sarcinii particulelor coloidale.

Teoria asupra coagulării-floculării a fost extinsă în anul 1970 de către O'Melia [2] și Dempsey [3] la patru mecanisme [2]: compresia stratului dublu electric, neutralizarea sarcinii, formarea punților interparticule și flocularea precipitatelor (înglobarea în precipitat). Aceste procese pot avea loc separat sau concomitent pentru destabilizarea particulelor coloidale, facilitând astfel îndepărtarea lor prin sedimentare. Aceste mecanisme ale coagulării-floculării sunt dependente de pH și de cantitatea de coagulant și floculant conform cercetărilor lui Amertharajah și Mills [4].

Coagularea este procesul de unire a particulelor coloidale ca urmare a distrugerii prin adaos de substanțe sau prin modificarea altor factori care produc distrugerea stabilității sistemelor coloidale, facilitând astfel manifestarea forțelor de atracție dintre particule. Materialele care produc coagularea se numesc coagulanți [5].

Flocularea este procesul de distrugere a sistemelor coloidale care constă în unirea particulelor coloidale ca urmare a intervenției unui agent floculant, de obicei un compus macromolecular, prin crearea unor punți de legătură între particule fără modificarea substanțială a elementelor de stabilizare proprii sistemului.

1.1. Stabilitatea particulelor coloidale

Particulele coloidale se caracterizează printr-un grad foarte mare de stabilitate, fiind un mediu dispers de dimensiuni mici de 0,001-0,1 μm , care apar ca o structură complexă datorată sarcinii electrice negative cu care se încarcă.

Toate particulele între care nu există interacțiuni (particule liofobe) sunt alcătuite din două părți: *nucleul*, partea interioară, neutră din punct de vedere electric, care constituie masa miclei și *partea exterioară*, ionogenă, formată din două straturi de ioni.

Conform concepției stratului dublu electric există un strat de adsorbție, care aderă direct la nucleu și este denumit strat fix sau Helmholtz și un strat difuz, care este format din antiioni sau contraioni. Stratul fix este asemănător unui condensator și este denumit strat dublu electric (figura 1) [6]. Substanțele coloidale sunt caracterizate prin stabilitate cinetică și stabilitate la agregare.

Stabilitatea cinetică este datorată dimensiunilor mici a particulelor coloidale, astfel forțele de greutate au același ordin de

mărime cu forțele de atracție sau de respingere electrostatică și de numărul forțelor datorate agitației termice.

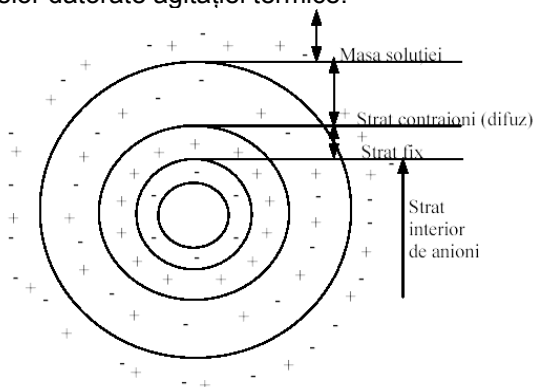


Fig.1 Modelul stratului dublu electric [7]

Din cauza mișcării termice, mișcarea particulelor este haotică. Datorită mișcării haotice particulele se ciocnesc. Dacă ciocnirea particulelor coloidale este plastică, din două particule se formează o particulă, iar dacă ciocnirea este elastică particulele rămân independente în urma ciocnirii [6].

Stabilitatea la agregare este dată de ciocnirea elastică a particulelor atunci când particulele sunt în imposibilitatea de a se uni. Un rol deosebit în asigurarea stabilității la agregare îl au forțele electrostatice, dar și forțele de respingere.

1.2. Destabilizarea sistemelor coloidale

Destabilizarea sistemelor coloidale utilizând reactivi chimici, are loc printr-un mecanism complex bazat pe forțe fizice, forțe de adsorbție sau forțe chimice, după elaborarea mai multor teorii.

Un sistem coloidal poate fi destabilizat prin două moduri: cinetic și destabilizări la agregare [8].

Destabilizarea cinetică are loc prin separarea sistemului coloidal într-un câmp centrifugal, unde forțele de agitație au ordin de mărime mai mic decât forțele centrifugale. Destabilizarea la agregare se produce prin adaosul unor reactivi chimici și prin creșterea temperaturii.

Mecanismele destabilizării coloizilor sunt mecanismele coagulării-floculării care au fost stabilite de-a lungul timpului și confirmate prin numeroase cercetări experimentale. Astăzi sunt considerate patru metode distincte pentru descrierea mecanismelor de destabilizare: - compresia stratului electric al coloizilor; - adsorbția în

scopul neutralizării sarcinilor electrice ale coloizilor; - formarea de precipitat (coprecipitarea); - adsorbția și legare între particule prin punți sau lanțuri în punte.

1.3. Procesul de transport

Procesul de transport implică aducerea particulelor coloidale destabilizate în contact, astfel are loc aglomerarea lor în agregate instabile cinetic care se depun. Când contactul dintre particulele destabilizate are loc pe baza mișcării browniene, transportul se numește pericinet, iar procesul se află în faza pericinetă de coagulare-floculare.

Dacă dimensiunile particulelor cresc, procesul de coagulare avansează. Mișcarea browniană are o contribuție nesemnificativă la transport, fiind necesară realizarea unei anumite turbulențe a mediului, particulele fiind transportate de gradientii de viteză. Transportul se numește ortocinet, iar procesul se află în faza ortocinetă de coagulare-floculare.

În faza pericinetă a procesului de coagulare-floculare mișcarea particulelor coloidale are loc ca un bombardament rapid și dezordonat de către moleculele fluidului. În această etapă se realizează o dispersie cât mai rapidă a coagulantului în apă și un contact intim al tuturor particulelor coloidale cu coagulantul hidrolizat, astfel formându-se microflocoane [9].

În faza ortocinetă de coagulare-floculare are loc aglomerarea microflocoanelor formate anterior până se ajunge la formarea de flocoane cu proprietăți bune de sedimentare.

1.4. Viteza de coagulare

Pentru a mări viteza întregului proces de coagulare-floculare trebuie luate în considerare cele două etape elementare ale procesului:

- *procesul de destabilizare*, care implică formarea hidroxo-complecșilor prin hidroliza coagulantului și polimerizarea produșilor de hidroloză și destabilizarea sistemului coloidal prin difuzia hidroxo-complecșilor la suprafața particulelor coloidale și interacțiunea lor.

- *procesul de transport*.

Prim a etapă are loc cu viteză mare, prin urmare a doua etapă constituie etapa determinantă de viteză a procesului de coagulare - floculare asupra căreia trebuie acționat pentru creșterea vitezei întregului proces de coagulare-floculare [10].

2. Materiale de coagulare

Procesul de coagulare-floculare necesită utilizarea unor materiale de coagulare sau agenți de coagulare și adjuvanți de

coagulare sau floculanți. Materialele de coagulare sunt substanțe chimice cu greutate moleculară obișnuită, iar floculanții sunt materiale cu greutate moleculară mare.

Printre materialele de coagulare clasice sunt sărurile metalice anorganice, cele mai răspândite sunt sărurile de aluminiu și de fier. Într-o soluție apoasă la un pH acid aceste săruri se găsesc sub formă hidrolizată: $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$; $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Adăugarea acestor săruri în apa de tratat duce la hidrolizarea acestora. Ecuația generală a hidrolizei este următoarea:



Principalele materiale de coagulare clasice și caracteristicile lor sunt prezentate în tabelul 1 (Principalele materiale clasice de coagulare [10]) și în tabelul 2 (Materiale de coagulare prehidrolizate).

Tabelul 1

Nr. crt.	Materiale de coagulare	Formula	%	Caracteristici
1	Sulfat de aluminiu	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	Al_2O_3 15,3 %	- cel mai utilizat coagulant în tratarea apei pentru potabilizare; - produs acid; - reduce puternic pH-ul și alcalinitatea apei; - elimină turbiditatea și materiile organice în procent de 70 %; - se prezintă sub formă solidă.
2	Aluminat de sodiu	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Al_2O_3 21,88 %	- utilizat în tratarea apei pentru potabilizare; - preferat sulfatului de aluminiu când apa tratată este acidă; - mărește pH-ul apei; - poate fi utilizat în locul laptelui de var, deoarece este puternic alcalin; - se prezintă sub formă solidă sau lichidă.
3	Clorura ferică	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	FeCl_3 35 %	- produs acid și coroziv; - are afinitate mai mare pentru substanțe humice decât sulfatul de aluminiu; - este eficient în calitate de decolorant; - utilizat în cazul apelor puternic colorate și puțin mineralizate; - se poate prezenta sub formă solidă sau lichidă.
4	Sulfatul feros	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$		- produs acid mai puțin periculos; - se utilizează pentru ape cu pH mai mare de 7,8; - se prezintă sub formă lichidă.

Tabelul 2

Nr. crt.	Materiale de coagulare	Formula	%	Caracteristici
----------	------------------------	---------	---	----------------

1	Policlorura bazică de aluminiu (PAC)	$Al_n(OH)_m(Cl)_{3n-m}$	Al_2O_3 18,9 %	<ul style="list-style-type: none"> - se utilizează în doze mai mici în raort cu sulfatul de aluminiu; - nu modifică deloc pH-ul și alcalinitatea temporară, deoarece în momentul hidrolizei sale este prepolimerizat; - asigură o bună eliminare a materiilor organice; - se prezintă sub formă lichidă.
2	Policlorura bazică de aluminiu (PACS)	$Al_n(OH)_m(Cl)_{3n-m}$	Al_2O_3 5 %	<ul style="list-style-type: none"> - utilizat în tratarea apei pentru potabilizare; - flocculant pe bază de clorură de aluminiu; - se utilizează în formă nediluată; - se prezintă sub formă lichidă.
3	Policlorura bazică de aluminiu (PAC HB)	$Al_n(OH)_m(Cl)_{3n-m}$	Al_2O_3 8,4 %	<ul style="list-style-type: none"> - flocculant pe bază de clorură de aluminiu; - utilizat în tratarea apei potabile; - se utilizează în formă diluată; - se poate prezenta sub formă lichidă.

3. Studii de caz

M.I. Aguilar și colaboratorii au studiat procesul de coagulare-floculare utilizând ca ajutor de coagulare (adjuvant), poliacrilamida anionică.

A fost studiat procesul de coagulare-floculare într-o stație de ape uzate utilizând coagulanți ca: sulfatul feric, sulfatul de aluminiu și policlorura de aluminiu (PAX-18), iar ca adjuvant de coagulare poliacrilamida anionică pentru a îmbunătăți viteza de decantare a flocoanelor formate. Pe tot parcursul procesului a fost determinate: consumul chimic de oxigen (CCO), consumul biochimic de oxigen la 5 zile (CBO5), totalul de solide în suspensie (TSS).

După o serie de experimente au fost stabilite: agitare rapidă la 200 rpm, timpul de coagulare la 5 minute, agitare lentă la 20 rpm, când s-a utilizat doar coagulant și la 40 rpm când s-a adăugat poliacrilamida anionică și timpul de floculare de 5 minute. După mai multe experimente la valori diferite de pH, a fost stabilit pH-ul optim, astfel pentru sulfatul feric acesta este 7, pentru sulfatul de aluminiu 5, iar pentru policlorura de aluminiu 6. Doza de polielectrolit a fost variată între 0 și 100 mg/l pentru coagulanții studiați pentru a determina doza optimă de poliacrilamidă anionică: 25 mg/l pentru sulfatul feric, 75 mg/l pentru sulfatul de aluminiu și 20 mg/l pentru policlorura de aluminiu.

În cazul sulfatului feric domeniul de pH a fost stabilit între 6-7, dar prin adaos de poliacrilamidă a fost extins la 4-7, crescând eficiența procesului, cu respectarea dozei de coagulant (500 mgMe³⁺/l).

În cazul sulfatului de aluminiu eficiența maximă legată de scăderea CCO corespunde unui pH egal cu 5. Eficiența acestui compus scade cu creșterea pH-ului.

La utilizarea coagulantului PAX-18 (policlorura de aluminiu), domeniul de pH a fost între 5 și 8, mai larg decât în cazul anterior, datorat faptului că speciile polinucleare sunt deja prezente în coagulant și lanțurile polimerice sunt parțial hidrolizate. Adăugarea de poli(acrilamidă anionică) extinde domeniul de pH și îmbunătățește procesul de coagulare-floculare.

După stabilirea pH-ului optim pentru fiecare coagulant s-a trecut la stabilirea dozei optime de coagulant, astfel au fost efectuate experimente cu doze variate de coagulant între 100 și 1000 mg Me^{3+}/l . În cazul dozei optime adăugarea unei cantități suplimentare de reactiv de coagulare nu determină o creștere semnificativă a eficienței procesului. În plus această doză trebuie să fie suficientă pentru scăderea concentrației particulelor în suspensie, concomitent cu scăderea CCO cu 80 % și a CBO cu 86 %.

Adăugarea de poli(acrilamidă anionică) are un efect substanțial asupra vitezei de sedimentare în cazul utilizării sulfatului feric și al policlorurii de aluminiu ca coagulanți, deoarece polielectrolitul favorizează aglomerarea flocoanelor formate datorită acțiunii coagulantului și crește considerabil dimensiunea flocoanelor formate, prin urmare crește viteza de sedimentare [12].

Concentrațiile inițială de Al și Fe din apele reziduale sunt de 4,13 mgFe/l și 0,1mgAl/l, iar după procesul de coagulare-floculare variază între 0,24-0,98 mg/l pentru Fe și 0,093-0,90 mg/l pentru Al, ceea ce ne arată clar că coagulantul nu a rămas în apa tratată după procesul de coagulare-floculare.

4. Concluzii

■ Lucrarea prezintă bazele teoretice ale proceselor de coagulare floculare și un studiu de caz legat de utilizarea poli(acrilamideia anionice) ca adjuvant.

■ Bazându-se pe rezultatele obținute [11, 12], utilizarea sulfatului feric, a sulfatului de aluminiu și a policlorurii de aluminiu ca coagulanți, iar a poli(acrilamideia anionice) ca adjuvant s-a stabilit:

- doza optimă pentru poli(acrilamida anionică): 25 mg/l pentru sulfatul feric utilizat ca coagulant, 75 mg/l când coagulant este sulfatul de aluminiu și 20 mg/l pentru PAX-18;

- rezultatele obținute sunt afectate într-o oarecare măsură de pH, astfel pH-ul optim pentru sulfatul feric este 6-7, pentru sulfatul de aluminiu 5-6, iar 7 în cazul PAX-18;

- doza optimă de coagulant a fost de 500 mg Fe^{3+}/l , 600 mg Al^{3+}/l și 857 mg Al^{3+}/l pentru $Fe_2(SO_4)_3$, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ și PAX-18;

- utilizarea poliacrilamidei anionice crește eficiența procesului de coagulare-floculare, crește viteza de sedimentare, reducând astfel cantitatea de coagulant necesară pentru procesul de tratare și scade costul procesului de coagulare-floculare.

■ În concluzie procesul de coagulare-floculare este un proces fizico-chimic complex de tratare a apei cu reactivi chimici, care are ca efect îndepărtarea suspensiilor coloidale, a microorganismelor dar și a unor poluanți din apă, formându-se agregate mici, care apoi sunt îndepărtate prin sedimentare.

BIBLIOGRAFIE

- [1] Mășu, S., Zamfiroiu, E., *Coagularea cu adaos de reactivi-procedeu de tratare și eliminare a impurităților din ape cu ajutorul sărurilor hidrolizare*, Editura EUROBIT, Timișoara, 2007.
- [2] O'Melia, *Physico Chemical processes for Water Quality Control*, J. Walter, Ed. John Wiley and Sons, NY, 1972, 61.
- [3] Dempsey, C.A., *CRC Critical Reviews in Environmental Control* 1984, 14, (4), pag. 311.
- [4] Amirtharajah, A., Mills, K. M, J. Am Water Works Association, 74, (4), 1982, 210.
- [5] Popescu, V, Vida-Simiti, I., *Metode de separare a poluanților*, Editura U.T.PRES Cluj Napoca, 2003.
- [6] Teodosiu, C., *Tehnologia apei potabile și industriale*, Editura MatrixRom București, 2001.
- [7] www.hydrop.ro
- [8] Ianculescu, O., Ianculescu, C., *Procesul de coagulare-floculare în tratarea apei de alimentare. Optimizarea camerelor de reacție din stațiile de tratare*, Editura MatrixRom București, 2002.
- [9] Rojanschi, V., *Cartea operatorului din stații de tratare a apelor*, Editura Tehnică, București, 1996.
- [10] Elena Gabriela Cicală, *Teză de doctorat*, 2010.
- [11] Aguilar, M.I., Saez, J., *Improvement of coagulation-flocculation process using anionic polyacrylamide as coagulant aid*, Chemosphere, 58, 2005, 47-56.
- [12] Bolto, B.A., *Soluble polymers in water purification.*, Prog. Polym. Sci., 20, 987-1041.

Drd. Chim.Silvia Claudia MOȘNEAG
e-mail: claudiamosneag@yahoo.com

Prof.Dr.Ing. Violeta POPESCU
membru AGIR, e-mail: violeta.popescu@chem.utcluj.ro
Universitatea Tehnică din Cluj Napoca