

SUMMARY

Coagulation and Flocculation

The object of this paper is to review current theories of coagulation and flocculation, in order to arrive at conclusions, which are applicable in water treatment practice.

The stability of colloidal particles and their interactions are explained in accordance with the Verwey-Overbeek treatment of the electrical double layer theory.

Coagulant metal ions hydrolyze in aqueous solution and polymerize by olation and oxolation reactions to polynuclear species (the charge and structure of which are governed by pH and ionic composition of the solution) and ultimately to the insoluble hydroxydes or hydrous oxides.

The conflicting views of different authors on the mechanism of destabilization by hydrolyzing coagulants are discussed and the practical conditions for efficient turbidity and color removal are considered.

The second part of the paper deals with the kinetics of flocculation.

The perikinetic flocculation of particles of submicron size is promoted primarily by Brownian motion, whereas orthokinetic flocculation of larger particles is governed by velocity gradients. The von Smoluchowski relationships are the basis for modern extensions of the theory, from which conclusions may be drawn for the design of flocculators.

Coagulatie en flocculatie*)

Inleiding

In natuurlijke wateren komen naast opgeloste anorganische en organische stoffen en gesuspendeerd materiaal vrijwel altijd verbindingen voor, die op grond van hun afmetingen (5 m μ tot 0,2 μ) colloïdaal genoemd worden. De voor de waterleidingpraktijk belangrijkste typen van colloïdale stoffen in oppervlakte wateren zijn:

- troebelende veroorzakende anorganische kleimineralen, waaraan meestentijds organische stoffen geadsorbeerd zijn.
- kleurvormende bestanddelen van organische aard, die echter niet allen een colloïdaal karakter hebben.
- complexe organische verbindingen, als gevolg van de lozing van industrieel en huishoudelijk afvalwater.

De negatief geladen kleimineralen behoren tot de groep van hydrofobe colloïden, die gekenmerkt zijn door de aanwezigheid van een fase grensvlak en over het algemeen anorganisch van aard zijn. Zij hebben het karakter van discrete deeltjes. De onder b en c genoemde hydrofiele colloïden worden tot de colloïden gerekend op grond van hun molecuulgrootte. Een fase grensvlak ontbreekt en hun eveneens negatieve lading wordt veroorzaakt door ionisatie. Door keuze van de juiste omstandig-

heden kunnen troebelende en kleurveroorzakende substanties efficiënt verwijderd worden door coagulatie en flocculatie met behulp van ijzer- of aluminiumzouten, maar de onder c genoemde stoffen zijn hiervoor dikwijls minder gevoelig, zodat bij hoge concentraties een oxydatieve of adsorptieve zuiveringsfase niet achterwege kan blijven.

Reuk- en smaakstoffen hebben in het algemeen geen colloïdaal karakter. Juist hun waarneembaarheid is onverenigbaar met de molecuulgrootte, die voor colloïden kenmerkend is. Het effect van een coagulatie op reuk- en smaakverwijdering is meestal gering. In de literatuur worden de begrippen coagulatie, flocculatie en vlokking op verwarrende wijze gebruikt voor uiteenlopende begrippen. In navolging van Packham worden de termen coagulatie en flocculatie als volgt omschreven:

- de coagulatiefase omvat het destabiliseringsproces van de colloïdale deeltjes door middel van chemicaliëndosering.
- in de flocculatiefase vindt aangroeiing plaats van colloïdale deeltjes tot sedimenteerbare en/of afiltreerbare vlokken onder invloed van transportprocessen. Botsing en verkleving vinden plaats onder invloed van diffusie (Brownse beweging) en snelheidsgradiënten.

Stabiliteit hydrofobe colloïdale deeltjes

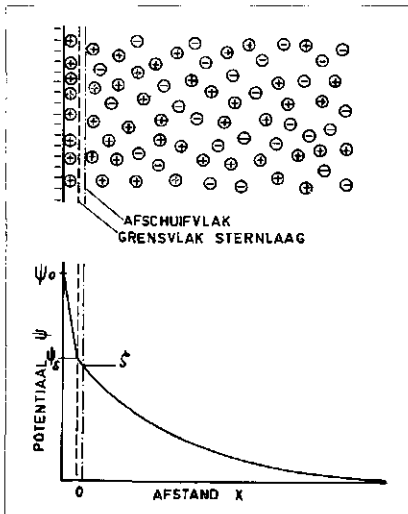
Van groot belang voor de stabiliteit is

de verhouding van oppervlak en massa van een deeltje. Bij grote deeltjes is dit quotiënt klein en massa-effecten (i.c. sedimentatie) overheersen. Voor een zeer klein partikeltje is de verhouding groot en de eigenschappen, die samenhangen met het oppervlak, zoals lading en adsorptie, kunnen belangrijk worden.

Reeds in 1809 ontdekte Reuss, dat in water gedispergeerde kleideeltjes in een elektrisch veld naar de positieve elektrode bewegen.

Dit verschijnsel van de elektroforese gaf de eerste indicatie over de oorzaak van de stabiliteit van colloïden, nl. wederzijdse afstoting van deeltjes op grond van de aanwezigheid van een elektrische lading aan het oppervlak. Daar een colloïdale oplossing als geheel elektrisch neutraal is, dient deze oppervlaktelading gecompenseerd te worden door een tegenlading aan of in de omgeving van het deeltje. Zo ontstaat het beeld van de elektrische dubbellaag. Het zijn vooral Gouy, Chapman en Stern geweest, die het inzicht in de structuur van de dubbellaag ten zeerste verdiept hebben. Het grensvlak van een vast deeltje en een elektrolyet draagt een elektrische lading, veroorzaakt door adsorptie en/of ionisatie. Ionen van tegengestelde lading worden aangetrokken en rangschikken zich in 2 lagen. Aan het grensvlak zelf bevindt zich een gefixeerde laag van specifiek geadsorbeerde ionen. In deze Sternlaag valt de potentiaal steil van ψ_0 tot ψ_d over een afstand ter grootte van de dia-

*) 20e Vacantiecursus in Drinkwatervoorziening, gehouden door de Afdeling der Weg- en Waterbouwkunde van de TH Delft, op 4 en 5 januari 1968. Les no. 4.



Afb. 1 - Diagram van de elektrische dubbellaaag van het potentiaalverloop als functie van de afstand X.

meter der ionen. De Gouy-Chapman laag is de diffuse laag van bewegelijke tegenionen, waarvan de concentratie geleidelijk afneemt.

Zoals in afb. 1 schematisch weergegeven neemt in deze laag de potentiaal exponentieel af tot 0.

De Sternpotentiaal ψ_d is nauw verwant met de potentiaal ter plaatse van het afschuifvlak, de z.g. electrokinetische of zetapotential (ζ in afb. 1), die uit electrokinetische metingen berekend kan worden.

Beide potentialen zijn sterk afhankelijk van de ionensterkte van de oplossing, die tevens bepalend is voor de verdeling van de potentiaalval in Stern en Gouy-laag.

Het verloop van de potentiaal in het diffuse gedeelte van de dubbellaaag wordt gegeven door:

$$\psi = \psi_d \cdot e^{-\kappa X} \quad (1)$$

in het geval dat $z\psi_d < 25 \text{ mV}$ en slechts symmetrische elektrolyten aanwezig zijn.

Hier is

ψ de potentiaal op afstand x van de Sternlaag;

κ de reciproke dubbellaagdikte;

z de valentie van de (tegen-)ionen in de dubbellaaag.

voor κ geldt de betrekking:

$$\kappa = \sqrt{\frac{8\pi e^2 \sum n z^2}{\epsilon k T}} \quad (2)$$

Hierin is

e de lading van het electron

n het aantal ionen per ml

$\sum n z^2$ de ionensterkte van de oplossing

ϵ de diëlectrische constante

k de constante van Boltzmann

T de absolute temperatuur

De dikte van de dubbellaaag, $\frac{1}{\kappa}$, geeft

de gemiddelde afstand van de tegenionen tot de Sternlaag.

Het effect van elektrolyttoevoeging kan uit de formules (1) en (2) worden afgelezen. Vergroting van de elektrolytconcentratie resulteert in het indrukken van het diffuse gedeelte van de dubbellaaag en verlaging van ψ .

Wisselwerking tussen colloïdale deeltjes

Verwey en Overbeek (1948) en Derjaguin en Landau (1940, 1941) hebben theorieën ontwikkeld over de wisselwerking van colloïdale deeltjes. Beide theorieën berusten op de berekening van de wisselwerkingsenergie van twee deeltjes als functie van hun afstand.

De wisselwerkingsenergie is opgebouwd uit een repulsie-energie als gevolg van de lading der deeltjes en een attractie-energie tengevolge van Van der Waals krachten.

$$V_{\text{tot}} = V_R + V_A \quad (3)$$

De grootte van V_R wordt bepaald door vorm en afmetingen van de colloïdale deeltjes, de ionensterkte, de Sternpotentiaal ψ_d en de afstand der deeltjes.

Door Verwey en Overbeek is voor V_R in benaderde vorm afgeleid:

$$V_R = \frac{64 n k T}{\kappa} \cdot \gamma^2 e^{-\kappa H}, \text{ waarin } \gamma = \frac{ze\psi_d}{e \frac{2kT}{z} - 1} \quad (4)$$

Hierin is H de afstand der deeltjes. Een andere schrijfwijze vindt men door teller en noemer met κ te vermenigvuldigen en κ^2 te substitueren:

$$V_R = \frac{8\epsilon k^2 T^2}{\pi z^2 e^2} \cdot \gamma^2 \cdot \kappa \cdot e^{-\kappa H} \quad (5)$$

Deze formules gelden slechts voor het geval, dat het oppervlak van de deeltjes vlak wordt verondersteld.

Derjaguin (1940) heeft de repulsieformules berekend voor bolvormige deeltjes, terwijl Gregory (1964) de interactie van een bolvormig deeltje met een vlak deeltje heeft doorgerekend. Voor de attractie-energie van 2 deeltjes op afstand H is afgeleid

$$V_A = -\frac{\text{constante}}{H^n}, \text{ waarin } 1 \leq n \leq 6 \quad (6)$$

Voor vlakke deeltjes op korte afstand van elkaar geldt:

$$V_A = -\frac{B}{H^2} \quad (7)$$

Potentiaalkromme opgebouwd uit repulsie en attractie

Combinatie van formule (4) en formule (7) levert de totale wisselwerkingsenergie van twee vlakke deeltjes als functie van hun onderlinge afstand H. Voor grote H zal de e-macht van de repulsie sneller naar nul naderen dan $\frac{1}{H^2}$ van de attractie, zodat de attractie dan overheerst.

- κH

Voor zeer kleine H nadert e tot een bepaalde constante waarde, $\frac{1}{H^2}$ nadert daarentegen tot ∞ . Ook voor zeer kleine afstand H overheerst dus de attractie. In een tussengebied kan echter de repulsie de boventoon voeren.

De vorm van de wisselwerkingskromme hangt af van ψ_d en dus van κ . Uit de zo berekende krommen (zie afb. 2) blijkt, dat de repulsie groter is bij kleine elektrolytconcentratie.

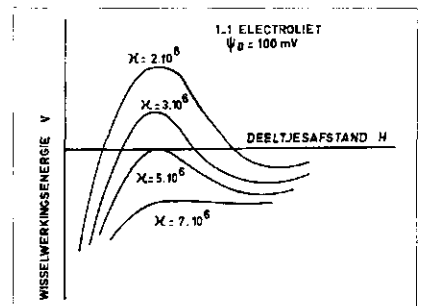
Een colloïdale oplossing zal instabiel zijn, als de potentiaalberg in de kromme zo laag is, dat de deeltjes deze door middel van hun kinetische energie kunnen overwinnen.

Als belangrijke conclusie komt uit het werk van Verwey en Overbeek naar voren, dat de ionensterkte bepalend is voor de potentiaalverdeling over de

$$\frac{ze\psi_d}{e \frac{2kT}{z} - 1} \quad (4)$$

electrische dubbellaaag. Een verhoging van de elektrolytconcentratie heeft een indrukken van het diffuse gedeelte van de dubbellaaag tot gevolg, waardoor de deeltjes elkaar zo dicht kun-

Afb. 2 - Wisselwerkingsenergie van colloïdale deeltjes als functie van hun afstand en de elektrolytconcentratie van de oplossing.



nen naderen, dat de Van der Waals attractie-krachten kunnen gaan overheersen en verkleefing mogelijk wordt. Voor deze wijze van destabiliseren geldt, dat het effect van een bepaalde dosis electrolyet *onafhankelijk* is van de concentratie van de colloïdale fase.

Destabilisatie is ook mogelijk door wederzijdse beïnvloeding van twee tegengesteld geladen solen. De deeltjes trekken elkaar aan en vormen complexen, waardoor flocculatie optreedt. De flocculatie zal alleen dan volledig zijn als de totale lading van beide colloïden aan elkaar gelijk is. Wederzijdse coagulatie van solen als destabiliseringsmechanisme impliceert dus evenredigheid van dosis coagulans en colloïdconcentratie.

Onder bepaalde omstandigheden kunnen colloïdale deeltjes via een instabiele ongeladen fase omgeladen worden.

Bij de omlading kunnen we twee typen onderscheiden:

1. Het omladende ion is potentiaal-bepalend en behoort tot de bouwstenen van het colloïdale deeltje.
2. De omlading wordt bewerkstelligd door hooggeladen (gehydrolyseerde) ionen, bv. van Al en Fe, die binnen de Sternlaag door sterke specifieke adsorptie gebonden worden.

Is ladingsvermindering door deze specifieke adsorptie de destabiliserende factor, dan is de noodzakelijke dosis evenredig met het oppervlak en dus met de concentratie van de colloïdale deeltjes.

Verband tussen valentie en coagulerend vermogen

Door Schultze en Hardy waren reeds vóór 1900 langs experimentele weg regels afgeleid voor de „vlokwaarden” van één-, twee- en driewaardige ionen. De belangrijkste conclusies waren, dat coagulatie veroorzaakt wordt door de ionen, die een aan het colloïdale deeltje tegengestelde lading bezitten en wel in een des te kleinere concentratie, naarmate de valentie hoger is. De experimenteel bepaalde verhouding voor één-, twee- en driewaardige kationen bedroeg 600 : 8 : 1.

Terugkerend naar afb. 2, wordt verondersteld dat het sol instabiel zal zijn, als het maximum in de energie-kromme juist de H-as raakt (de curve voor $\kappa = 5.10^6$).

De hierbij behorende grenswaarde wordt met κ_g aangeduid. In het raakpunt met de abscis geldt:

$$V = 0 \text{ en } \frac{dV}{dH} = 0$$

TABEL I - Grenswaarden anionen voor positieve solen van $Fe(OH)_3$ en $Al(OH)_3$

Anion	$Fe(OH)_3$	ratio	$Al(OH)_3$	ratio	theoretisch (z ⁴⁹)
éénwaardig	11.8	1.0	52	1.0	1.0
tweewaardig	0.21	0.018	0.63	0.012	0.016
driewaardig	—	—	0.08	0.0015	0.0013

Dit uitgewerkt onder gebruikmaking van (5) en (7) levert:

$$\kappa_g H = 2 \quad (8)$$

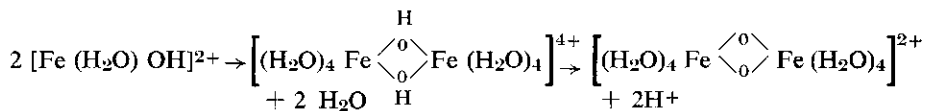
Het energiemaximum ligt dus op een afstand van $H = \frac{2}{\kappa_g}$

Substitutie van (8) in $V = 0$ geeft: $Z^2 \kappa_g = \text{constant}$, en daar $\kappa_g \propto Z \sqrt{n_g}$ wordt het resultaat:

$$n_g \propto \frac{1}{Z^6} \quad (9)$$

Het destabiliserend vermogen van een ion voor tegengesteld geladen colloïdale deeltjes is omgekeerd evenredig met de zesde macht van zijn valentie. Deze uitkomst gebaseerd op theoretische berekeningen stemt goed overeen met de experimentele „vlokwaarden” van Schultze en Hardy.

In tabel I worden over een aantal ionen gemiddelde grensconcentraties (in mmol/l) gegeven voor de destabilisatie van positief geladen colloïdale



oplossingen van $Fe(OH)_3$ en $Al(OH)_3$.

Voor kationen liggen de vlokwaarden voor negatieve colloïdale deeltjes in dezelfde orde van grootte.

Tweewaardige ionen hebben grenswaarden, die in oppervlaktewater heel normaal zijn. Een SO_4^{2-} -gehalte van 50 tot 100 mg/l komt overeen met 0,5 à 1 mmol/l, terwijl de in Rijn en Maas voorkomende Ca^{2+} -gehalten van 60 tot 100 mg/l equivalent zijn met 1.5 à 2.5 mmol/l.

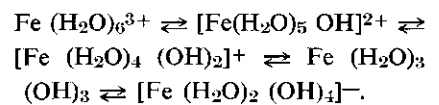
Het is dus aan te nemen dat het electrolyetgehalte van het water mede bepalend is zowel voor de stabiliteit van de aanwezige colloïdale deeltjes als voor het gedrag van de als coagulans gebruikte hydrolyserende Fe(III)- en Al-zouten. De invloed van de aanwezigheid van HCO_3^- en SO_4^{2-} op de coagulatie en flocculatie van $Fe(OH)_3$ is o.a. door Lerk (1965) zeer duidelijk aangetoond in de vorm van een verbreding van de pH-range voor snelle flocculatie. Het is waarschijnlijk, dat het verwaarlozen van de invloed van de in het water aan-

wezige electrolyeten een belangrijke oorzaak is voor vele op het eerste gezicht tegenstrijdige waarnemingen, die tot verschillende inzichten in het mechanisme van de destabilisering geleid hebben.

Chemie van hydrolyserende Fe (III)-Al-zouten

In sterk zure oplossingen is Fe^{3+} gehydrateerd met 6 coördinatief gebonden H_2O -moleculen (liganden) in octaëdrische omringing.

Afhankelijk van de pH treden de volgende hydrolyse-stappen op (van der Giessen 1966):

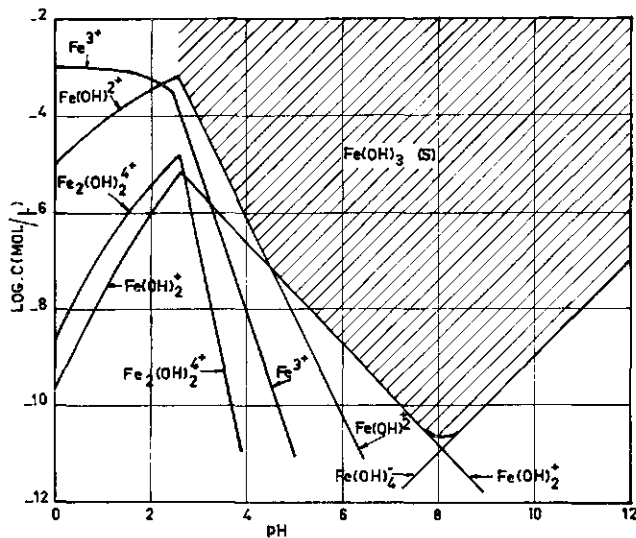


De ferri-hydroxyionen hebben een sterke neiging tot polymeriseren door middel van olatie- en oxolatiereacties:

olatie = dehydratatie
oxolatie = dehydrering.

Een opeenvolging van deze reacties leidt via polymere ferri-hydroxystructuren, waarvan de ladingen bepaald worden door de pH, tot het neerslaan van $Fe(OH)_3$ („ijzervlok”). Afb. 3 (ontleend aan Yao (1967)) geeft een vereenvoudigd diagram van de stabiliteitsgebieden van enkele primaire hydrolyseproducten als functie van de Fe^{3+} -concentratie en de pH. Uit de afb. blijkt, dat het I.E.P. van $Fe(OH)_3$ ca. 8 bedraagt. Bij pH's lager dan 8 overheersen positief geladen complexen; boven een pH van 8 leidt de polymerisatie tot negatieve complexen.

Het mechanisme van de hydrolyse-reacties van $Al(H_2O)_6^{3+}$ is vrijwel identiek aan dat van $Fe(H_2O)_6^{3+}$. Voor de samenstelling van de voornaamste hydrolysecomplexen is een verhoudingsformule van $Al(OH)_2.5$ gepostuleerd. Op grond van onderzoeken van Brosset (1954), Matijevic (1961) en Biedermann (1964) wordt de bij oplopende pH in afb. 4 ge-



Afb. 3 - pH, concentratiediagram van de primaire hydrolyseproducten van Fe (III).

geven reactie sequentie verondersteld. De pH-afhankelijkheid kan weer geïllustreerd worden met een concentratie, pH-diagram, ontleend aan Black en Chen (1967) (afb. 5).

Het I.E.P. van Al (OH)₃ ligt tussen pH 6.5 en 7. Bij vergelijking van de afb. 5 en 6 blijkt de oplosbaarheid van Al (OH)₃ groter te zijn dan die van Fe (OH)₃.

Het onderzoek van deze hydrolyse- en polymerisatiereacties is uitgevoerd met zuivere Fe (III)- en Al-oplossingen. Reeds eerder is opgemerkt, dat de flocculatie van Fe (III) en Al sterk beïnvloed wordt door de samenstelling van de oplossing, waarin de flocculatie plaatsvindt.

Bij aanwezigheid van anionen met sterke neiging tot coördinatiebinding (zoals SO₄²⁻ en PO₄³⁻), nemen zij deel aan de liganden-uitwisseling in de coördinatiefeer van het metaalion. Dit effect is des te sterker, naarmate de OH⁻-concentratie kleiner en de pH dus lager is. De aldus gevormde complexen precipiteren bij lagere pH dan de overeenkomstige hydroxylcomplexen. Het gevolg is een verbreding van de vlokrange door SO₄²⁻ of zelfs een verschuiving van het gebied van optimale vlokvorming naar lagere pH door PO₄³⁻ (Packham 1963, Lerk 1965).

Aan deze ligandenuitwisseling met als gevolg neerslagvorming is ook de fosfaatverwijdering in de coagulatie te danken. Daar PO₄³⁻ en OH⁻ bij deze uitwisseling elkaars concurrenten zijn, zal de optimale pH voor dit proces lager zijn dan voor de Fe (OH)₃- en Al (OH)₃-vorming. (Stumm en Morgan, 1962).

Stumm en Morgan hebben tevens aangetoond, dat ook organische verbindingen met anionisch karakter door ligandenuitwisseling zowel oplosbare als onoplosbare complexen kunnen vormen met Fe (III) en Al. Bij de verwijdering van de kleur zal hier nog op terug gekomen worden.

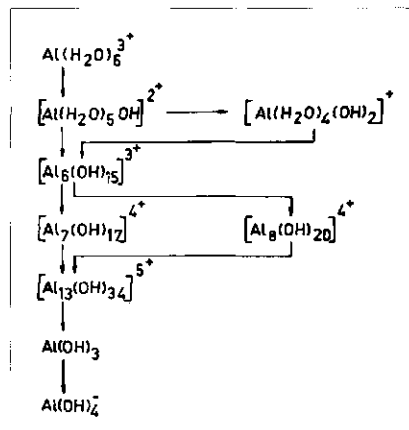
Coagulatiemechanismen

Troebeling

De voor destabilisering voorgestelde mechanismen kunnen als volgt samengevat worden:

1. de metaalhydroxylcomplexen of de metaalionen zelf fungeren als normale electrolyten en drukken de dubbellaag zover in, dat attractie gaat overheersen. De vereiste dosis is onafhankelijk van de concentratie der colloïdale deeltjes. Ondanks eventuele overdosering is restabilisering niet mogelijk.

Afb. 4 - Hydrolyse- en polymerisatiereacties van Al (III).



2. d.m.v. specifieke adsorptie binnen de Sternlaag wordt de negatieve lading van de kleideeltjes geneutraliseerd. Een te hoge concentratie coagulans resulteert in omlading en restabilisering.

3. Wederzijdse coagulatie van de door polymerisatie colloïdaal geworden positieve hydroxylcomplexen en de negatief geladen kleideeltjes. Tussen de dosis coagulans en de troebeling dient ook hier een stoichiometrische relatie te bestaan.

Deze drie mechanismen hebben gemeen, dat zij de potentiaalverdeling in de dubbellaag beïnvloeden. D.m.v. elektrokinetische metingen is studie van dit potentiaalverloop mogelijk. In de laatste 10 jaar is vooral in de V.S. de meting van de elektroforesesnelheid in zwang gekomen, ter bepaling van de zetapotential (zie afb. 1).

Het verband tussen elektroforesesnelheid v_E en zetapotential ζ is:

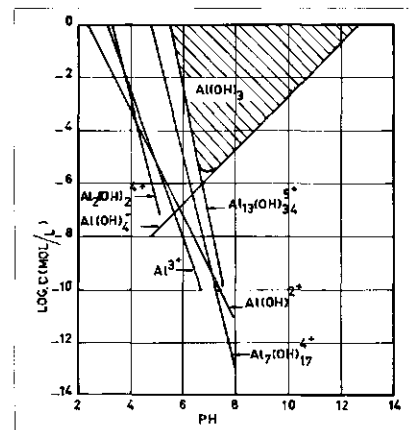
$$v_E = \frac{\epsilon \zeta E}{6 \pi \eta} \cdot f(\kappa a) \quad (10)$$

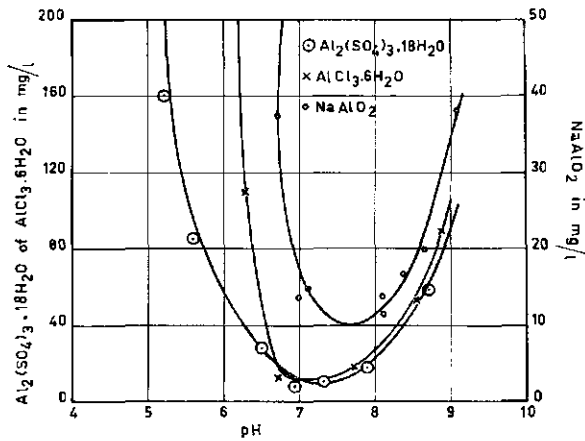
Hierin is E de elektrische veldsterkte; η de viscositeit en $f(\kappa a)$ is Henry's functie, die afhankelijk van de vorm en grootte van het deeltje en de dikte van de dubbellaag varieert van 1 tot 1.5 (κa is groot $\rightarrow f = 1.5$).

Bovendien is bij gemiddelde grootte van κa (0,1-100) ook nog een relaxatiecorrectie noodzakelijk t.g.v. deformatie van de dubbellaag tijdens de beweging (Overbeek 1952).

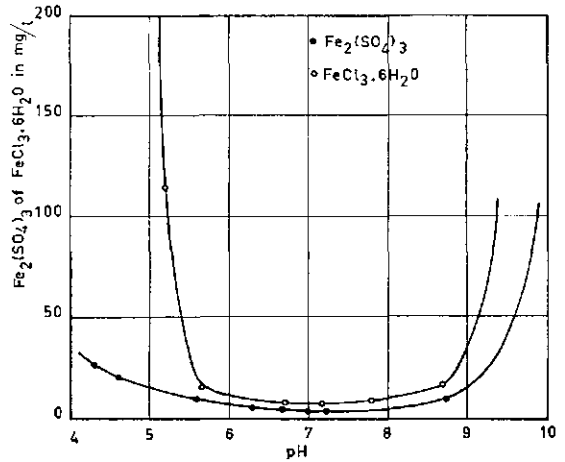
Het omrekenen van v_E naar ζ middels een constante factor is daarom af te raden; voor routinebepalingen dient de elektroforesesnelheid zelf als maatstaf voor de lading van het deeltje gehanteerd te worden. Overbeek merkt bovendien op, dat het begrip zetapotential problematisch wordt bij elec-

Afb. 5 - pH, concentratiediagram van verschillende hydrolyseproducten van Al (III).





Afb. 6 - Coagulatie en flocculatie van 50 mg/l kaoliniet met Al (III) zouten.



Afb. 7 - Coagulatie en flocculatie van 50 mg/l kaoliniet met Fe (III) zouten.

troforese van organische macromoleculen, waar een afschuifvlak met een min of meer constante potentiaal nauwelijks voorstelbaar is.

In de Amerikaanse literatuur zijn een groot aantal publicaties verschenen, (vooral van Black en medewerkers) waarin m.b.v. metingen van de elektroforesnelheid getracht werd inzicht te verwerven in het mechanisme van de coagulatie.

De drie genoemde mogelijkheden komen daar allen wel op één of andere manier in voor, zonder dat duidelijk wordt aan welke nu het grootste belang moet worden toegekend.

Door Riddick (1961 en 1964) en Bean c.s. (1964) zijn waterwerken beschreven, waarin zetapotentialmeting wordt gehanteerd als controle op de dosering van het coagulans. Riddick stelt categorisch, dat reductie van de zetapotential tot 0 ± 5 mV een essentiële voorwaarde is voor een optimale verwijdering van zowel hydrofobe als hydrofiële colloïdale verontreinigingen. Lijnrecht hertegenover stond de opvatting van Packham (1963).

Op grond van modelproeven met verdunde kleidispersies in een oplossing met een elektrolytconcentratie van 5 meq/l kwam Packham tot de volgende conclusies:

De z.g. stabiliteit van troebeling veroorzakende kleideeltjes in natuurlijke wateren is niet het gevolg van hun negatieve lading, maar wordt veroorzaakt door ongunstige flocculatie kinetiek. De dosering van coagulans dient slechts om de voor uitvlokkung gunstige kinetische voorwaarden te scheppen, waarbij de kleideeltjes in de massa van flocculerende hydrolyseproducten worden ingesloten.

Packham baseerde zich hierbij op de volgende waarnemingen:

1. de coagulatie van troebeling hangt sterker af van het coagulans en de watersamenstelling, dan van de aard van de gedispergeerde deeltjes.
2. Al- en Fe (III)-zouten hebben een optimale werking onder omstandigheden, die hun snelste hydrolyse en precipitatie veroorzaken.
3. coagulatie en flocculatie van geconcentreerde kleisuspensies treedt op, onafhankelijk van de aanwezigheid van Fe (III)- of Al-zouten, m.a.w. de vereiste dosis coagulans is kleiner naarmate de kleiconcentratie groter is.
4. reductie van de zetapotential correspondeert op generlei wijze met het al of niet optreden van flocculatie (Hall 1963).

In de afbeeldingen 6 en 7 zijn enige van de flocculatiecurven van Packham weergegeven.

Uit de curven valt af te lezen, dat de optimum pH voor $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ en AlCl_3 ca. 7 bedraagt (bij een elektrolytconcentratie van 5 meq/l Na^+ , Cl^- en HCO_3^-), terwijl het pH-gebied van snelle flocculatie veel nauwer begrensd is dan voor Fe (III)-zouten. De aanwezigheid van SO_4^{2-} in het coagulans is blijkbaar al voldoende om een vooral voor Fe (III) zeer duidelijke verbreding van het vlokgebied teweeg te brengen.

Recente ontwikkelingen

In een recente publicatie heeft Black (1967) de resultaten van een onderzoek beschreven, waarvan de conclusies redelijk aansluiten bij een door Packham in 1965 geformuleerd minder extreem standpunt. Black en Chen hebben kaoliendispersies in gedestil-

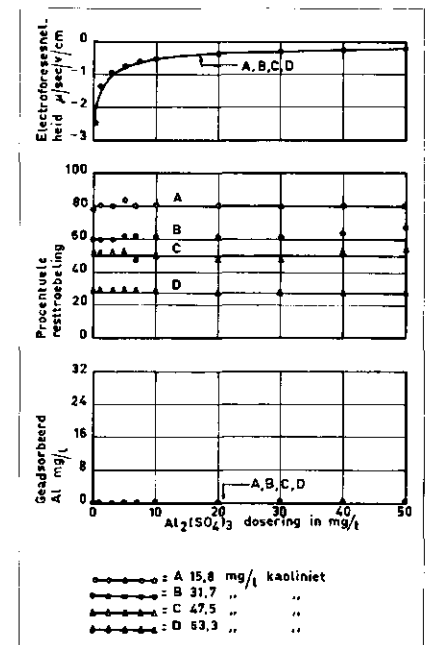
leerd water onderworpen aan coagulatie en flocculatie bij pH 3, 5 en 8, waarbij de Al-dosering de enige variabele was.

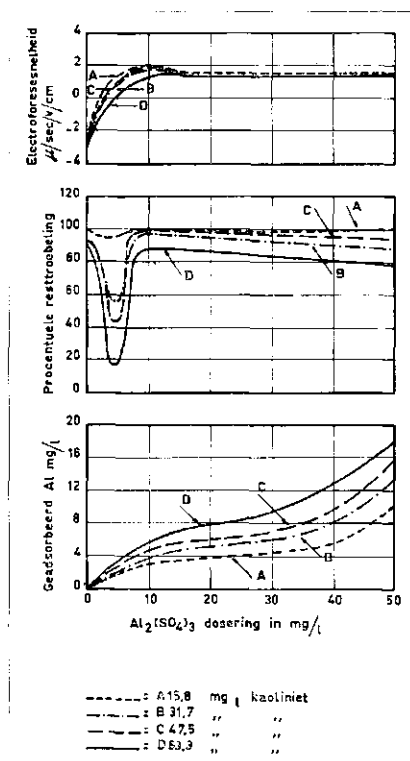
De resultaten van het experiment bij pH 3 zijn samengevat in afb. 8.

Het effect van de bij deze pH aanwezige Al^{3+} -ionen was een reductie van de elektroforesnelheid van -2.5 tot $-0.3 \mu\text{sec/V/cm}$. Er vond geen adsorptie en omlading plaats. De coagulatie door Al^{3+} vindt kennelijk plaats door dubbellaagcompressie.

Deze destabilisering had overigens geen enkele invloed op de rest troebeling. Onafhankelijk van de dosering was de procentuele troebelingsvermindering voor de meest geconcentreerde oplossing het grootst (in over-

Afb. 8 - Coagulatie van kaoliniet kleidispersies met Aluminiumsulfaat bij pH3.





Afb. 9 - Coagulatie van kaoliniet kleidispersies met Aluminiumsulfaat bij pH5.

eenstemming met de inzichten van Packham).

Bij pH 5 (zie afb. 9) was het beeld geheel anders. Een geringe dosering (3-5 mg/l) was reeds voldoende om tot ontleding te komen. De coagulatiezone was echter zeer nauw en specifieke adsorptie van hooggeladen hydroxylcomplexen was verantwoordelijk voor omlading en restabilisatie.

Afb. 10 toont de resultaten bij pH 8. Een geleidelijke vermindering van de electrofreesnelheid tot nul (bij een dosering van 10-20 mg/l) resulteerde niet in een efficiënte flocculatie. Hiervoor was een grotere dosis noodzakelijk, waarbij de kleinste kleiconcentraties de grootste $Al_2(SO_4)_3$ -dosering vereisten. Op grond hiervan concludeerde Black, dat bij een pH van 8 fysische insluiting van kleipartikeltjes in precipiterend $Al(OH)_3$ het belangrijkste mechanisme was.

Een soortgelijk resultaat voor coagulatie van kleidispersies d.m.v. $Fe(III)$ -zouten werd gevonden door O'Melia en Stumm (1967).

In de op hun resultaten gebaseerde afb. 11 is aangegeven, hoe afhankelijk van de grootte van de $Fe(III)$ -dosering in een pH-gebied van 3 tot 6 restabilisering mogelijk is.

Deze resultaten zijn niet meer in flagrante tegenspraak met de huidige gedachten van Packham aangaande de coagulatie van troebeling, die hij al-

dus formuleerde (Packham en Hall 1965):

De dosering van coagulans in water leidt tot de vorming van een grote verscheidenheid van hydrolyseproducten, het optreden waarvan in sterke mate bepaald wordt door de pH en de samenstelling van het water.

De hydrolyseproducten die primair verantwoordelijk zijn voor het verloop van de coagulatie, zijn:

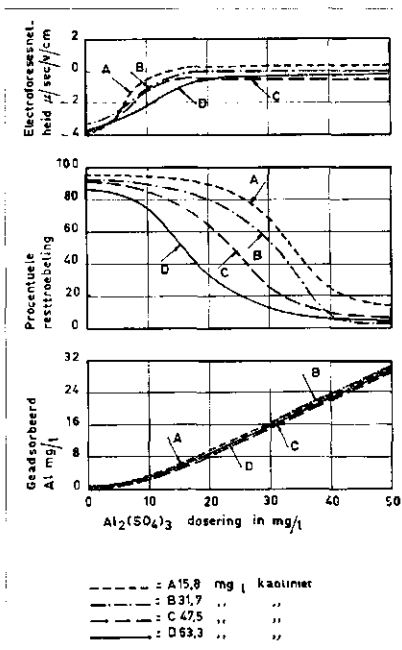
a. *polymere complexe ionen*, die sterk geadsorbeerd kunnen worden aan troebeling veroorzakende partikeltjes en daardoor destabilisering kunnen veroorzaken.

Een pH van ca. 5 is optimaal voor de vorming van deze complexe ionen. Tengevolge van de lage botsingsfrequentie, is destabilisering alleen meestal niet voldoende voor een snelle flocculatie, tenzij de concentratie van de troebeling zo hoog is, dat de kinetische voorwaarden hiervoor aanwezig zijn.

Onder omstandigheden, die in de praktijk echter zeer zeldzaam voorkomen, kan overdosering van het coagulans omlading door deze complexe ionen veroorzaken, waardoor restabilisering optreedt.

b. $Fe(OH)_3$ en $Al(OH)_3$, de voornaamste hydrolyse-producten bij pH 8, resp. 7 spelen de belangrijkste rol in de coagulatie en flocculatie van troebeling. Zij hebben een optimale werking, onder die condities, welke leiden tot hun snelste vorming, waarbij precipitatie op de deeltjes zelf en

Afb. 10 - Coagulatie van kaoliniet kleidispersies met Aluminiumsulfaat bij pH8.



in de oplossing leidt tot een snelle insluiting. Er zijn aanwijzingen, dat de vorm waarin de hydroxyden neerslaan afhankelijk is van de snelheid en dat bij snelle precipitatie lange moleculaire ketens gevormd worden, die ook nog een brugvormende functie hebben.

c. Fe^{3+} en Al^{3+} zelf spelen onder de in de waterleidingstechniek gebruikelijke coagulatie-omstandigheden geen enkele rol.

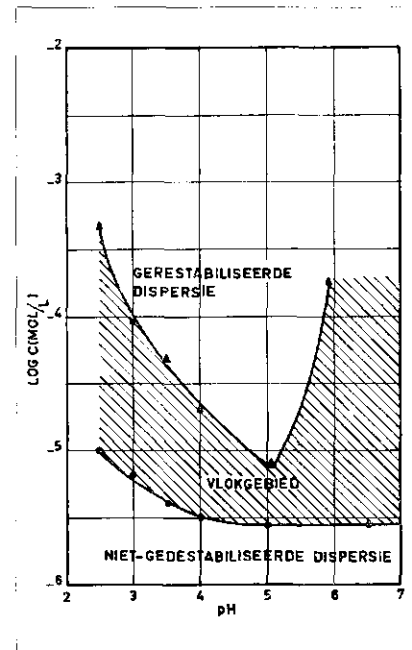
Invloed colloidconcentratie op de coagulatie

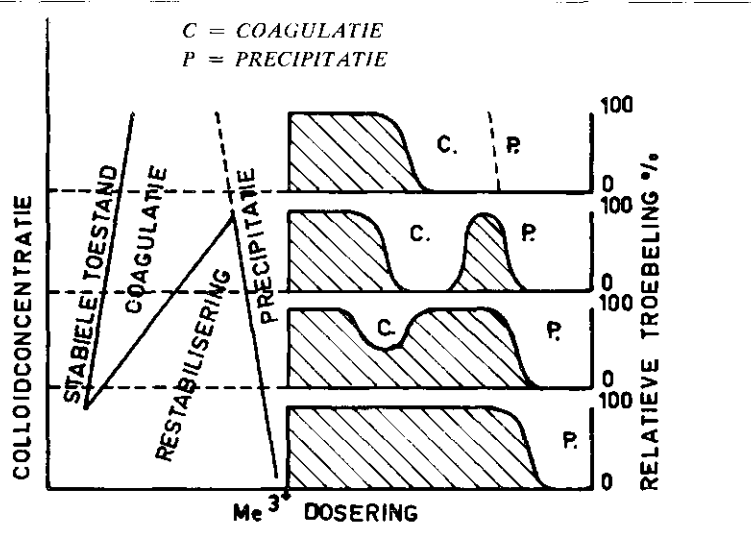
De mate, waarin destabilisering door specifieke adsorptie („adsorptie-coagulatie”) of insluiting in precipiterende metaalhydroxyden („precipitatie”) optreden, hangt af van de keuze van de reactie-omstandigheden, zoals de pH en de concentratie van de colloïdale fase.

Stumm en Hahn (1967) hebben experimenteel onderzocht, hoe de colloid-concentratie en coagulansdosering elkaar wederzijds beïnvloeden in een pH-gebied, waarin restabilisering mogelijk is (pH 5). Uit het gevonden diagram zijn coagulatiecurven samengesteld, die schematisch weergeven, onder welke omstandigheden adsorptiecoagulatie en wanneer precipitatie optreedt (afb. 12).

Is het gehalte aan colloïdale deeltjes laag (klein adsorptie-oppervlak), dan is coagulatie niet mogelijk en de troebelingsverwijdering vindt plaats door insluiting in precipiterend $Fe(OH)_3$ of

Afb. 11 - Destabilisering en restabilisering van kleidispersies met $Fe(III)$ zouten.





Afb. 12 - Schematische coagulatiecurven, als functie van colloïdconcentratie en coagulansdoserings.

Al (OH)₃, als de dosis coagulans zo groot is, dat het oplosbaarheidsproduct van het metaalhydroxyde wordt overschreden. In dit gebied is de voor precipitatie benodigde dosis coagulans kleiner, naarmate de kleiconcentratie groter is. In de praktijk is dit de meest voorkomende wijze van werken, daar hoge concentraties aan colloïdale klei zeldzaam zijn.

Bij hogere kleiconcentratie of een groot specifiek oppervlak der kleideeltjes leidt de coagulansdoserings tot geheel of gedeeltelijke vlokking: dosering van overmaat coagulans resulteert in restabilisering, waarna uiteindelijk weer precipitatie plaatsvindt. Bij zeer hoge colloïdconcentratie treedt een irreversibele coagulatie op, omdat in dit gebied een continue overgang bestaat tussen coagulatie en precipitatie.

De voor coagulatie vereiste dosering is over het algemeen veel kleiner dan die voor precipitatie. Stumm en Hahn benadrukken echter vooral, dat enkele voor sedimentatie en filtratie belangrijke fysische eigenschappen zoals dichtheid en wrijvingsbestendigheid van een „coagulatievlok” veel groter zijn dan van een „precipitatievlok”. Het verdient naar hun mening aanbeveling te streven naar vlokvorming in het gebied van de adsorptie-coagulatie. Is het colloïdgehalte van het water hiervoor te laag, dan kan door dosering van negatief geladen colloïden zoals bentoniet de concentratie verhoogd worden. Het lijkt echter waarschijnlijk, dat de voor deze adsorptiecoagulatie gewenste pH van ca. 5 voor vele goed gebufferde oppervlaktewateren prohibitief zal zijn. Het

is mogelijk, dat deze wijze van werken voordelen biedt, in het geval dat tevens een efficiënte kleurverwijdering wordt nagestreefd, waarvoor eveneens een lage pH vereist is.

Kleurverwijdering

De kleur in natuurlijke wateren is toe te schrijven aan de aanwezigheid van organische verbindingen, afkomstig van afbraakprocessen van plantaardig materiaal („humus”). Op grond van hun gedrag in de fractiescheiding worden drie hoofdgroepen onderscheiden: fulvinezuren, huminezuren en hymatomelaninezuren.

Hoewel Shapiro (1964) tot een andere conclusie kwam, en een alifatisch karakter veronderstelde, wordt aangenomen dat het merendeel der genoemde zuren voorkomt als aromatische polyhydroxy-methoxy-carbonzuren (Black en Christman 1963, Christman en Ghassemi 1966).

Over het mechanisme van de kleurverwijdering bestaat eveneens verschil van mening. Black en medewerkers (1961 en 1963) beschouwen de kleurvormende verbindingen als negatieve colloïden, die door specifieke adsorptie van positief geladen hydrolysecomplexen van Fe (III) en Al ge-coaguleerd worden.

Shapiro (1964) en Packham (1964) menen, dat humine- en fulvinezuren in ware oplossing aanwezig zijn, waarbij slechts aan een gedeelte van de moleculen op grond van hun grootte een colloïdaal karakter kan worden toegekend.

Stumm en Morgan (1962), Shapiro (1964) en Packham en Hall (1965) zien het proces als een chemische precipi-

tatiereactie, berustend op interactie van metaalhydroxylcomplexen en de carboxylgroepen van de kleurmoleculen, die daarbij deel gaan uitmaken van de coördinatiefeer van de complexe Fe- en Al-ionen.

Het is niet onmogelijk, dat het verwijderingsmechanisme een functie is van de molecuulgrootte, zodat beide opvattingen bestaansrecht hebben.

De kennis van de voor de praktijk belangrijkste voorwaarden voor een efficiënte kleurverwijdering is samengevat in een A.W.W.A. Research Committee Report (1967):

1. Er is een nauwe optimum pH range, waarin de vereiste dosis coagulans minimaal is. Dit optimum ligt voor Fe (III) tussen pH 3,7 en 4,2 en voor Al tussen pH 5 en 5,5. Het handhaven van deze optimum pH is des te kritischer, naarmate de kleur van het water hoger is. In het algemeen is de bij de optimum pH gevormde vlok zwak van structuur. Singley c.s. (1965) hebben geconcludeerd, dat bij kleurverwijdering met Fe (III) stabilisatie van de vlok bij een pH van minimaal 6 voor de filtratie noodzakelijk is.

2. Er bestaat een stoichiometrische relatie tussen de concentratie van de kleurbestanddelen en de vereiste dosis coagulans. Zowel voor specifieke adsorptie als voor precipitatie als verwijderingsmechanisme is een dergelijk verband te verwachten.

3. De aanwezigheid van Ca²⁺ en Mg²⁺ heeft een gunstig effect in de vorm van een verbreding van het optimale pH-gebied. Een hogere coagulatie pH kan daardoor voor harde wateren toch tot een acceptabele kleur van het eindproduct leiden.

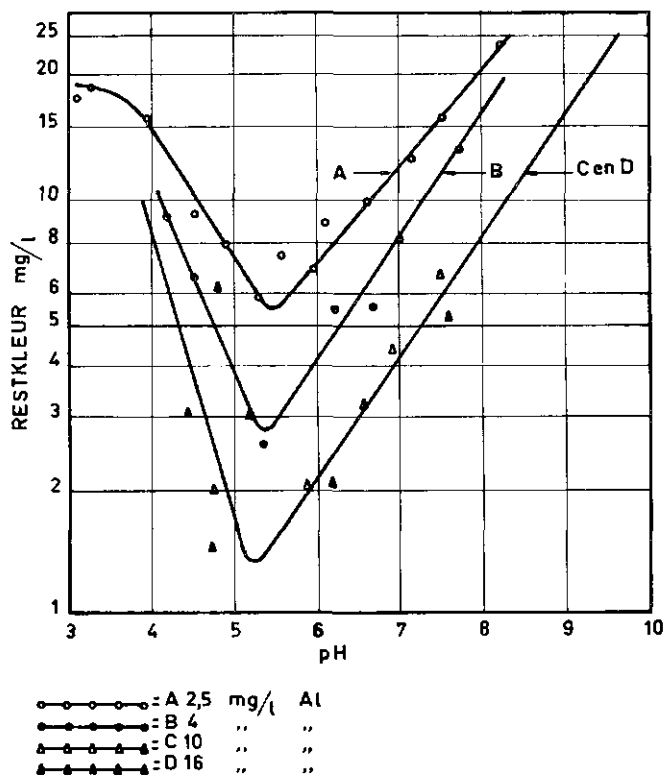
4. Maximale kleurverwijdering correspondeert lang niet altijd met destabilisatie in de zin van een volkomen ontladen toestand van de kleurmoleculen.

5. In die gevallen, waarin een hoge kleur samengaat met een zeer geringe troebeling, is het waarschijnlijk economischer de kleur langs oxydatieve weg te verwijderen.

In de afb. 13 en 14 wordt de kleurverwijdering als functie van de pH en de coagulans dosering weergegeven.

Flocculatie

Als de primaire voorwaarden voor een gunstige flocculatiekinetiek experimenteel zijn vastgesteld, dient in de flocculatiefase aangroeiing van deeltjes plaats te vinden, tot vlokken van een zodanige grootte en dichtheid, dat een



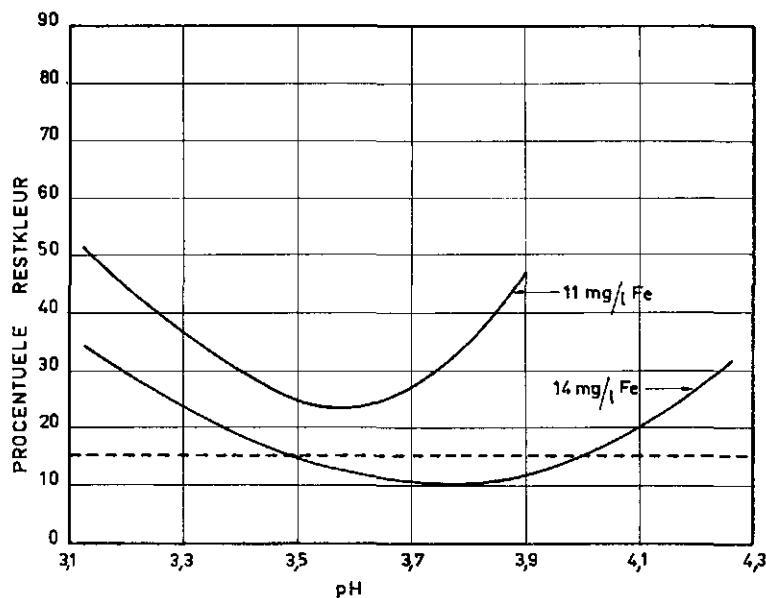
Afb. 13 - pH-afhankelijkheid van de kleurverwijdering bij verschillende Aluminium (III) doseringen.

efficiënte scheiding van vlok en water mogelijk is.

Botsing en verklefing vinden plaats tengevolge van transportprocessen. In het geval van zeer kleine deeltjes ($< 0.1 \mu$) bij de aanvang van de flocculatiefase, overheerst het transport door middel van Brownse-beweging. Dit is de perikinetische flocculatie.

Bij een deeltjes grootte van 10μ en groter wordt de diffusiesnelheid zeer gering. De flocculatie zou tot stilstand komen, tenzij door kunstmatige agitatie de botsingskans van de deeltjes wordt verhoogd. De vlokvorming onder invloed van snelheidsgradiënten wordt de orthokinetische flocculatie genoemd.

Afb. 14 - pH-afhankelijkheid van de kleurverwijdering bij verschillende Fe (III) doseringen.



Perikinetische flocculatie

De flocculatie tengevolge van Brownse beweging is door von Smoluchowski (1917) beschouwd als een diffusieproces. Hij toonde aan, dat na een te verwaarlozen tijdsduur zich een stationnaire toestand instelt, waarbij het aantal deeltjes, dat per tijdseenheid door een willekeurig boloppervlak in de richting van één centraal deeltje diffundeert, gegeven wordt door de eerste diffusiewet van Fick:

$$I = D \cdot 4 \pi r^2 \cdot \frac{dn}{dr} \quad (11)$$

Hierin is

D de diffusie coëfficiënt;
n het aantal deeltjes per ml;
r straal van het boloppervlak.

Integratie levert:

$$I = 4 \pi DR n \quad (12)$$

Hierin is R de botsingsdiameter (= ca. 2 x de deeltjesstraal).

Brengen we de Brownse beweging van het centrale deeltje zelf in rekening, dan is het aantal deeltjes, dat per tijdseenheid met het centrale deeltje in botsing komt gelijk aan:

$$I = 8 \pi DR n \quad (13)$$

Daar elk deeltje op zijn beurt als centraal deeltje fungeert, is de afname van het totaal aantal deeltjes, aannemend dat elke botsing tot verklefing leidt:

$$\frac{dn}{dt} = 8 \pi DR n^2 \quad (14)$$

De perikinetische flocculatie verloopt als een bimoleculaire reactie, waarvan de reactieconstante $8 \pi DR$ bedraagt. Oplossing van de differentiaalvergelijking levert voor het totale aantal deeltjes op tijdstip t de betrekking:

$$\Sigma n_t = \frac{n_0}{1 + \frac{t}{T}} \quad (15)$$

en voor het aantal deeltjes van de k^e orde:

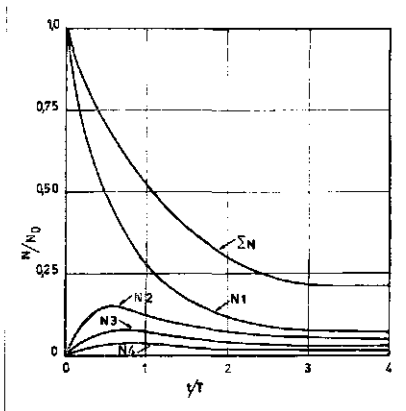
$$n_k = n_0 \cdot \frac{\left(\frac{t}{T}\right)^{k-1}}{\left(1 + \frac{t}{T}\right)^{k+1}} \quad (16)$$

Hierin is n_0 het oorspronkelijke aantal deeltjes en

$$T \text{ de halveringstijd} = \frac{1}{8 \pi DR n_0}$$

Afb. 15 illustreert het verloop van de perikinetische flocculatie als functie van de tijd.

Uit de curven blijkt, dat Σn reeds op het tijdstip $t = 2T$ nauwelijks meer



Afb. 15 - Het verloop der perikinetische flocculatie als functie van de tijd.

kleiner wordt. Daar de halveringstijd T afhankelijk van de deeltjesconcentratie n_0 , een orde van grootte heeft van 1 tot 60 sec., heeft de perikinetische flocculatie reeds zeer snel zijn effectiviteit verloren. Een verdere aangroeiing tot grotere deeltjes kan slechts plaatsvinden door orthokinetische flocculatie onder invloed van snelheidsgradiënten.

In principe geldt de bovengenoemde afleiding slechts voor een uniforme verdeling van de deeltjes grootte (monodisperse oplossing). Zeer kort na de aanvang van de flocculatie is hier geen sprake meer van. Swift en Friedländer (1964) hebben de von Smoluchowski theorie aangepast aan de flocculatie van een heterodispers systeem. Zij voerden een tijdsvariabele functie van de deeltjesgrootteverdeling in met behulp van een z.g. „self preservation principle”. De wiskunde van deze theorie is zeer ingewikkeld. Het gevonden verband voor de afname van het totale aantal deeltjes is:

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{4kT}{3\eta} \cdot A_1 \cdot n^2 \quad (17)$$

Hierin is A_1 de deeltjesgrootteverdelingsfunctie. Ook bij toepassen van deze verfijning wordt het bimoleculaire karakter van de perikinetische flocculatie bevestigd.

Hahn (1966) concludeert, dat de oorspronkelijke benadering van von Smoluchowski voor alle praktijkomstandigheden met voldoende nauwkeurigheid kan worden toegepast.

Orthokinetische flocculatie

De onder invloed van perikinetische flocculatie gevormde microvlokjes kunnen slechts door middel van agitatie tot grotere vlokken aangroeien. Tengevolge van het optreden van snelheidsgradiënten bewegen de deeltjes zich ten opzichte van elkaar, waar-

door botsing en verkleefing mogelijk wordt. Von Smoluchowski (1917) is ook de grondlegger geweest van de theorie van de orthokinetische flocculatie.

Zijn basisvergelijking luidt:

$$J = -\frac{4}{3} R^3 n_1 n_2 G \quad (18)$$

Hierin is

J de botsingsfrequentie;

R de botsingsdiameter;

G de snelheidsgradiënt (dimensie sec^{-1}).

Uit de verhouding J en I is af te lezen hoe de deeltjesgrootte en de toegepaste snelheidsgradiënt het aandeel van beide transportprocessen beïnvloeden:

$$\frac{J}{I} = \frac{R^2 G}{3\pi D} = \frac{\eta R^3 G}{2kT} \quad (19)$$

Voor een G van 1 sec^{-1} en een R van resp. 0.1; 1 en 10 μ is deze verhouding resp. 10^{-3} , 1 en 10^3 . Daar in de praktijk meestal nog grotere G 's worden toegepast, is de effectiviteit van diffusie als transportproces beperkt tot deeltjes, die kleiner zijn dan 1 μ .

Uitgaande van (18) is voor de afname van het totaal aantal deeltjes in een monodispers systeem afgeleid:

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{4G\phi}{\pi} \cdot n \quad (20)$$

Hierin is ϕ de volumefractie van de vlok.

In tegenstelling tot het diffusieproces is de orthokinetische flocculatie lineair afhankelijk van de deeltjesconcentratie.

Door Swift en Friedländer (1964) is ook voor dit proces een vergelijking ontwikkeld, waarin de verdelingsfunctie van de deeltjesgrootte A_2 voorkomt.

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{4G\phi}{\pi} \cdot A_2 \cdot n \quad (21)$$

Harris, Kaufman en Krone (1966) komen langs andere weg tot een vrijwel identiek resultaat.

Bij de experimentele toetsing van deze theorieën bleek, dat het gemeten aantal botsingen steeds kleiner was dan het theoretisch berekende aantal. Deze kleinere flocculatiesnelheid is toe te schrijven aan het feit, dat niet alle botsingen tot verkleefing leiden. In de vergelijkingen wordt daarom ook nog een factor α ingevoerd, die de botsingsefficiëntie karakteriseert.

De ontwikkelde theorie biedt de mogelijkheid de voor deze botsingsefficiëntie maatgevende parameters door modelexperimenten te bepalen en al-

lus tot een optimalisering van de flocculatiefase te komen.

Het is niet onmogelijk, dat de toepassing van synthetische flocculatie hulpmiddelen hierbij een belangrijke rol kan spelen.

Flocculatiehulpmiddelen

Zowel natuurlijke als synthetische flocculatiehulpmiddelen hebben het karakter van poly-electrolyten, d.w.z. de moleculen bestaan uit lange ketens met geïoniseerde groepen.

Op grond van hun lading zijn drie typen te onderscheiden:

anionische, nonionische en kationische hulpmiddelen.

In de waterleidingtechniek worden zij over het algemeen gebruikt om de vlokeigenschappen, zoals dichtheid, grootte en wrijvingsbestendigheid, gunstig te beïnvloeden.

Hun werking berust voornamelijk op brugvorming d.m.v. adsorptie van ketensegmenten op flocculerende deeltjes.

Deze opvatting berust op experimenten, waarin negatief geladen minerale dispersies door anionische poly-electrolyten geflocculeerd werden. De adsorptie voldoet aan de Langmuir adsorptievergelijking, zodat aangenomen kan worden, dat de adsorptie als een monomoleculaire laag plaats vindt.

Healy en La Mer (1964) hebben experimenteel een vergelijking afgeleid voor de adsorptiesnelheid:

$$-\frac{dn}{dt} = k n^2 \Theta (1 - \Theta) \quad (22)$$

Hierin is Θ de door poly-electrolyet bedekte fractie van het deeltjesoppervlak.

De volgende conclusies zijn hieruit te trekken:

1. De optimum dosering hangt af van het oppervlak en daarmee van de concentratie van de flocculerende deeltjes.
2. De efficiëntie van de adsorptie is maximaal, als de helft van het deeltjesoppervlak met polymeer bezet is.

De toepassing van poly-electrolyten (vnl. poly-acrylamides) in de VS en Rusland heeft tot de conclusie geleid, dat dosering korte tijd na de toevoeging van het coagulans over het algemeen tot de beste resultaten leidt (Minz 1964, Packham 1967).

Practische aspecten van de flocculatie

In 1943 is door Camp en Stein de von Smoluchowski formule in de water-

leidingwereld geïntroduceerd in iets gewijzigde vorm:

$$N = \frac{1}{6} n_1 n_2 (d_1 + d_2)^3 G \quad (23)$$

Hierin zijn d_1 en d_2 de diameters van de deeltjes ($R = \frac{1}{2} (d_1 + d_2)$).

De flocculatiesnelheid en de geïntroduceerde snelheidsgradiënt zijn evenredig met elkaar en vanuit dit oogpunt bezien levert de grootst mogelijke G de kleinste flocculatietijd.

Door het toenemen van de inwendige wrijving is hieraan echter een limiet verbonden, want ook deze is evenredig met G ;

de viscositeit van het medium is hierbij de evenredigheidsconstante

$$\tau = \mu G \quad (24)$$

De vlokjes zijn gevoeliger voor deze wrijvingskrachten, naarmate zij groter zijn. Wordt éénmaal gevormde vlok aan een te hoge snelheidsgradiënt bloot gesteld, dan vindt vlokvernietiging plaats. De toe te passen maximale G wordt dus bepaald door de gewenste grootte van de vlokdeeltjes.

Tengevolge van de temperatuurafhankelijkheid van de viscositeit van water (bij 0°C 80% hoger dan bij 20°C) zijn de wrijvingskrachten bij lage temperatuur groter, waardoor onder winteromstandigheden de vlokvorming meestal moeilijker verloopt.

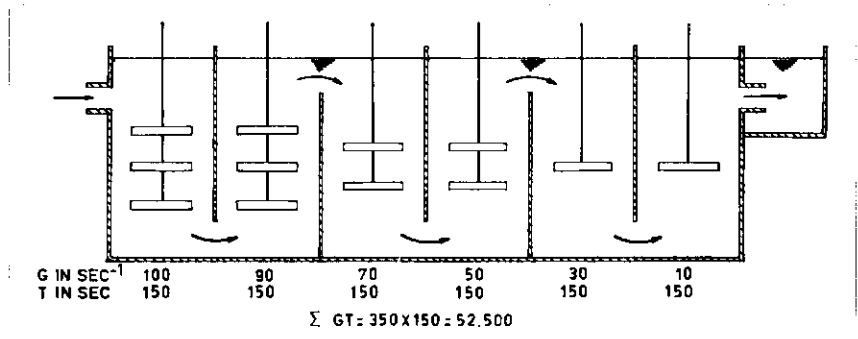
De gemiddelde snelheidsgradiënt kan worden berekend door middel van de energie dissipatie functie W ofwel het ingebrachte vermogen per volume-eenheid:

$$G = \sqrt{\frac{W}{\mu}} \quad (25)$$

Camp (1955) heeft de waarde van G berekend voor de flocculatiebassins van 20 waterleidingbedrijven, waarvan aangenomen kon worden, dat zij goed functioneerden.

Hij vond hierbij, dat de G waarde varieerde van 20 tot 74 sec. Daar niet alleen de snelheidsgradiënt maar ook de verblijftijd T maatgevend is voor een voldoende vlokvorming, is het dimensieloze product GT de karakteristieke grootte voor een flocculatiebassin. Voor de GT -waarden van de onderzochte bedrijven vond Camp een variatie van 23.000 tot 210.000.

Daar deze getallen gebaseerd waren op de maximum capaciteit van de bassins, nam Camp aan dat voor optimale werking van een flocculatiebassin een GT -waarde tussen 10.000 en 100.000 aangehouden moest worden. Deze ontwerpregel is echter voornamelijk gebaseerd op flocculatiebassins, waarin mechanische roerin-



Afb. 16 - Geschematiseerde schets van een flocculatiebassin, waarin de snelheidsgradiënt G geleidelijk afneemt.

richtingen ontbreken; 16 van de onderzochte bedrijven maakten gebruik van flocculatiebassins in de vorm van een labyrint. Nu voldoet deze inrichting slecht, omdat de snelheidsgradiënt op de rechte stukken klein en op het omkeerpunt aan de uiteinden van de schotten te groot is, waardoor weer vlokvernietiging kan optreden. Bovendien wordt de grootte van de snelheidsgradiënt in sterke mate beïnvloed door wisselingen in het debiet, zonder dat aanpassing mogelijk is. Of een modern ingericht flocculatiebassin inderdaad aan de genoemde GT -waarden moet voldoen, is niet zondermeer aan te nemen. Zo heeft Hudson (1965) geconstateerd, dat bij een $G > 100$ ($GT 200.000$) weliswaar kleine vlokken werden gevormd, maar met zo grote dichtheid, dat zijn bezink- en filtratie-eigenschappen zeer goed waren. Ook het gebruik van flocculatiehulpmiddelen kan leiden tot een herziening van bovengenoemde ontwerpregel.

In een modern flocculatiebassin wordt gebruik gemaakt van mechanische roerwerken. Ter voorkoming van kortsluiting is een indeling in compartimenten noodzakelijk (Camp 1955; Harris, Kaufman en Krone 1966). Dit

biedt tevens de mogelijkheid het principe van de z.g. „tapered stirring” toe te passen, d.w.z. een van compartiment tot compartiment geleidelijk afnemende snelheidsgradiënt, aangepast aan de grootte van de daarin aanwezige vlok.

Dit is te bereiken, door variatie van de snelheid en het oppervlak van de roerinrichtingen. Het toepassen van een grote G in de beginfase van de flocculatie kan leiden tot een belangrijke verkorting van de benodigde verblijftijd.

Een schets van een dergelijk flocculatiebassin is weergegeven in afb. 16. In de compartimenten bedraagt G resp. 100, 90, 70, 50, 30 en 10 sec bij een gemiddelde verblijftijd van 150 sec. per compartiment.

Dit levert een GT -waarde van: $(100 + 90 + 70 + 50 + 30 + 10) 150 = 52.500$.

De indeling in 6 compartimenten berust op de ervaring van 2 moderne Zweedse bedrijven. In Stockholm bleek een indeling in 4 compartimenten niet voldoende te zijn, om onder alle omstandigheden een goede vlokvorming te verzekeren. Een indeling in 8 compartimenten zoals het waterleidingbedrijf van Västerås heeft,

TABEL II - Voorgestelde indeling van vlok- en precipitatieprocessen op grond van hun reactiemechanisme

I. Vlokprocessen	Destabilisering	Transport
1) Niet-specifieke coagulatie	Indrukken van de dubbellaag door simpele elektrolyten	a) Perikinetisch Diffusie door Brownse beweging, proces v. d. 2e orde
2) Adsorptiecoagulatie	Vermindering oppervlaktelading of -potentiaal door specifieke adsorptie van hooggeladen complexe ionen	b) Orthokinetisch Snelheidsgradiënten, proces v. d. 1e orde
3) Flocculatie	Vorming van moleculaire bruggen door macromoleculen en poly-electrolyten	
II. Precipitatieproces	Insluiting en coprecipitatie van colloïdale deeltjes in hydroxyde neerslagen.	

bleek zeer duidelijk overgedimensioneerd te zijn. De gegeven waarden voor G en T dienen slechts als getallenvoorbeeld gezien te worden. Het ontwerpen van een flocculatiebassin met optimale werking is alleen mogelijk op grond van proefnemingen op semi-technische schaal.

Naschrift

Tijdens de in het najaar van 1967 gehouden „2. Vortragsreihe mit Erfahrungsaustausch über spezielle Fragen der Wassertechnologie“ te Karlsruhe werden door o.a. Stumm en Sontheimer voorstellen gedaan, die de strekking hadden te komen tot een internationaal aanvaarde begripsomschrijving van de termen coagulatie, flocculatie, vlokking en precipitatie. In deze indeling wordt een principieel onderscheid gemaakt tussen processen, waarin destabilisering optreedt (vlokking of vlokprocessen) en het precipitatieproces, waarin destabilisering nauwelijks of geen rol speelt.

In tabel II is de voorgestelde indeling weergegeven.

Volledigheidshalve zij opgemerkt, dat aan de reeds genoemde destabiliseringsreacties ook nog de wederzijdse coagulatie van twee tegengesteld geladen colloïdale oplossingen toegevoegd zou kunnen worden.

De vlokprocessen omvatten een destabiliseringsfase en een transportfase, waarin verkleefing plaats vindt.

In die gevallen, waarin de destabilisering gepaard gaat met lading- of potentiaalreductie spreekt men van coagulatie.

De term flocculatie wordt gebezigd voor de processen, waarin vorming van moleculaire bruggen de belangrijkste rol speelt. Dit in tegenstelling tot de huidige terminologie, waarin het begrip flocculatie meestal gebonden is aan de transportprocessen in de vlokvorming.

Voor de vlokprocessen (coagulatie en flocculatie) is de transportfase snelheidsbepalend, terwijl in het precipitatieproces de hydrolyse- en precipitatie-snelheid van de metaalhydroxyden de coprecipitatie van de colloïdale deeltjes bepaalt.

In tabel III zijn enige van de karakteristieke kenmerken van de verschillende verwijderingsmechanismen verzameld.

De verdienste van de voorgestelde indeling is de zeer duidelijke afgrenzing van de theoretisch mogelijke reactiemechanismen, waarbij opgemerkt moet worden, dat voor de waterleidingpraktijk de niet-specifieke coagulatie nauwelijks van belang is.

Een belangrijke conclusie is eveneens, dat de door Packham en Hall voorgestane opvatting, dat insluiting en coprecipitatie van colloïdale deeltjes tot de beste resultaten leidt, niet wordt onderschreven.

Gesteld wordt, dat deze in de praktijk zo veelvuldig voorkomende wijze van werken leidt tot een vlok, die uit het oogpunt van verwerkingseigenschappen inferieur is aan de vlok, die ontstaat bij adsorptiecoagulatie en flocculatie of een combinatie van beide.

Volgens Stumm en Hahn kan alleen toepassing van deze laatste processen leiden tot een vergroting van de botsingsefficiëntie in de transportfase, waardoor een efficiëntere verwijdering van colloïdale deeltjes mogelijk wordt. Zoals eerder opgemerkt is adsorptiecoagulatie slechts mogelijk bij hoge colloïdconcentratie (zie afb. 12) en in een pH-gebied, dat lager ligt dan in de praktijk gebruikelijk is.

Gerichte research naar de chemische wisselwerking van coagulatie- en flocculatiemiddelen enerzijds en colloïdale verontreinigingen in oppervlaktewater anderzijds, zal het antwoord moeten geven op de vraag, of op deze wijze een optimalisering van de vlokprocessen mogelijk is.

(zie voor literatuurlijst volgende blz.)

TABEL III - Karakteristieke kenmerken van de verwijderingsmechanismen van colloïdale deeltjes

	Vlokprocessen			Precipitatieproces
	niet-specifieke coagulatie	adsorptie coagulatie	flocculatie	coprecipitatie
vlok- of precipitatie-reagens	simpele elektrolyten	hooggeladen complexe ionen van Fe (III) en Al of andere oppervlakte-actieve ionen	poly-electrolyten en macromoleculen	precipiterende hydroxyden van Fe (III) en Al
electrische wisselwerking (lading- en potentiaalreductie)	dominerend	belangrijk	ondergeschikt	onbelangrijk
chemische wisselwerking of adsorptie optimum zetapotential	afwezig	belangrijk	dominerend	onbelangrijk
vereiste dosering van vlok- of precipitatie-reagens	ca. nul	ca. nul	veelal ongelijk nul	afwezig
effect van dosering overmaat reagens	onafhankelijk van de colloïdconcentratie	stoechiometrisch, evenredig met het oppervlak der colloïdale deeltjes	wordt vnl. bepaald door de hydrolyse- en precipitatie-snelheid; neemt af met toenemende colloïdconcentratie	geen effect
fysische eigenschappen van vlok- of precipitaat	geen effect	restabilisering door omlading der deeltjes	restabilisering door volledige afscherming van de deeltjes	volumineus neerslag van geringe dichtheid; slechte filtratie-eigenschappen, moeilijk te ontwateren
	grote dichtheid en wrijvingsbestendigheid	grote dichtheid en wrijvingsbestendigheid; goede filtratie-eigenschappen, gemakkelijk te ontwateren	volumineuze vlokken met goede filtratie-eigenschappen	

Literatuur

1. Verwey, E. J. W. en Overbeek, J. Th. G., (1948), „*Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*”, Elsevier, Amsterdam.
2. Derjaguin, B. V. en Landau, L., (1941), *Acta Physico Chimica*, 14, 633.
3. Derjaguin, B. V., (1940), *Trans. Faraday Soc.*, 36, 203, 730.
4. Gregory, J., (1964), „*Molecular Forces and Electrokinetic Effects in Filtration*”, Ph. D. Thesis, London.
5. Lerk, C. F., (1965), „*Enkele Aspecten van de Ontijzering van Grondwater*”, Dissertatie, Delft.
6. Giessen, A. A., van der, (1966), „*De Hydrolyse van Oplossingen van Fe (III)-nitraat*”, *Chem. Weekblad*, 62, 305.
7. Yao, K. M., (1967), „*Particle Aggregation in Water Pretreatment*”, *Wat. Sew. Works*, 114, 261, 295.
8. Brosset, C., Biedermann, G. en Sillén, L. G., (1954), „*Studies on the Hydrolysis of Metal Ions. XI. The Aluminium Al^{3+}* ”, *Acta Chem. Scand.*, 8, 1917.
9. Matijevic, E., Mathai, K. G., Ottewill, R. H. en Kerker, M., (1961), „*Detection of Metal Ion Hydrolysis by Coagulation. III. Aluminium*”, *J. Phys. Chem.*, 65, 826.
10. Biedermann, G., (1964), „*Coagulation of Organic Color with Hydrolyzing Coagulants*”, *Svensk Kem. Tidskr.*, 76, 19, 362.
11. Black, A. P. en Ching-lin Chen, (1967), „*Electrokinetic Behavior of Aluminium Species in Dilute Dispersed Kaolinite Systems*”, *JAWWA*, 59, 1173.
12. Packham, R. F., (1963), „*The Coagulation Process, a Review of Some Recent Investigations*”, *Proc. Soc. Water Treatm. Exam.*, 12, 15.
13. Stumm, W. en Morgan, J. J., (1962), „*Chemical Aspects of Coagulation*”, *JAWWA*, 54, 971.
14. Overbeek, J. Th. G., (1952), in H.R. Kruyt, Ed., „*Colloid Science*”, Vol. I, Elsevier, Amsterdam.
15. Riddick, T. M., (1961), „*Zeta Potential and its Application to Difficult Waters*”, *JAWWA*, 53, 1007.
16. Riddick, T. M. (1964), „*Role of the Zeta Potential in Coagulation Involving Hydrous Oxides*”, *Tappi*, 47, 171A.
17. Bean, E. L., Campbell, S. J. en Anspach, F. R., (1964), „*Zeta Potential Measurements in the Control of Coagulation Chemical Doses*”, *JAWWA*, 56, 214.
18. Hall, E. S., (1963), „*The Significance of Zeta Potential in Coagulation*”, *Proc. Coagulation Colloquium, WRA Spec. Rep. 4, Summary Paper Item 5*.
19. O'Melia, C. R. en Stumm, W., (1967), „*Aggregation of Silica Dispersions bij Iron (III)*”, *J. Coll. Interf. Science*, 23, 437.
20. Stumm, W. en Hahn, H., (1967), „*Kinetik der Flockung—Chemische und physikalische Einflüsse auf die Geschwindigkeit der Flockung durch Eisen (III)- und Aluminiumsalze*”, 2. Vortragsreihe mit Erfahrungsaustausch über spezielle Fragen der Wassertechnologie, Karlsruhe.
21. Hall, E. S. en Packham, R. F., (1965), „*Coagulation of Organic Color with Hydrolyzing Coagulants*”, *JAWWA*, 57, 1149.
22. Shapiro, J., (1964), „*Effect of Yellow Organic Acids on Iron and other Metals in Water*”, *JAWWA*, 56, 1062.
23. Black, A. P. en Christman, R. F., (1963), „*Characteristics of Colored Surface Waters*”, *JAWWA*, 55, 753.
24. Black, A. P. en Christman, R. F., (1963), „*Chemical Characteristics of Fulvic Acids*”, *JAWWA*, 55, 897.
25. Christman, R. F. en Ghassemi, M., (1966), „*The Nature of Organic Color in Water*”, *JAWWA*, 58, 723.
26. Black, A. P. en Willems, D. G., (1961), „*Electrophoretic Studies of Coagulation Removal of Organic Color*”, *JAWWA*, 53, 589.
27. Black, A. P., Singley, J. E., Whittle, G. P. en Maulding, J. S., (1963), „*Stoichiometry of the Coagulation of Color Causing Organic Compounds with Ferric Sulfate*”, *JAWWA*, 55, 1347.
28. Packham, R. F., (1964), „*Studies of Organic Color in Natural Water*”, *Proc. Soc. Water Treatm. Exam.*, 13, 316.
29. „*Report Research Committee on Color Problems*”, (1967), *JAWWA*, 59, 1023.
30. Singley, J. E., Maulding, J. S. en Harris, R. H., (1965), „*Ferric Sulfate as a Coagulant*” (Coagulation Symposium, Part III), *Water Works Wastes Eng.*, 2, 52.
31. Smoluchowski, M., von, (1917), „*Versuch einer mathematischen Theorie der Koagulationskinetik kolloide Lösungen*”, *Z. Physik. Chem.*, 92, 129, 155.
32. Swift, D. L. en Friedlander, S. K., (1964), „*The Coagulation of Hydrosols by Brownian Motion and Laminar Shear Flow*”, *J. Coll. Science*, 19, 621.
33. Hahn, H., (1966), „*Der Koagulationsprozess*”, *Jahrbuch „Vom Wasser*”, XXXIII, 172.
34. Harris, H. S., Kaufmann, W. J. en Krone, R. B., (1966), „*Orthokinetic Flocculation in water Purification*”, *J. San. Eng. Div., ASCE*, 92, no. SA 6, 95.
35. Healy, T. W. en La Mer, V. K., (1964), „*The Energetics of Flocculation and Redispersion by Polymers*”, *J. Coll. Science*, 19, 323.
36. Minz, D. M., (1964), „*Aids to Coagulation*”, General Report 6e IWSA congress, Stockholm.
37. Packham, R. F., (1967), „*Polyelectrolytes in Water Clarification*”, *Proc. Soc. Water Treatm. Exam.*, 16, 88.
38. Camp, T. R. en Stein, P. C., (1943), „*Velocity Gradients and Internal Work in Fluid Motion*”, *J. Boston Soc. Civ. Engrs.*, 30, 219.
39. Camp, T. R., (1955), „*Flocculation and Flocculation Basins*”, *Transactions, ASCE*, 120, 1.
40. Hudson Jr., H. E., (1965), „*Physical Aspects of flocculation*”, *JAWWA*, 57, 885.