

**Marian Błażejowski**  
**Grażyna Michalska**  
**Danuta Barańkiewicz**

## KONCEPCJA PRZYGOTOWANIA PYLISTEGO WĘGLA AKTYWNEGO W STACJACH UZDATNIANIA WODY

Awaryjne zanieczyszczenia ujmowanych wód powierzchniowych stanowią poważny problem dla stacji uzdatniania wody. Zastosowanie pylistego węgla aktywnego (PWA) pozwala jednak, w większości tych przypadków, zachować ciągłość produkcji wody o jakości odpowiadającej wymogom stawianym wodzie do picia. W wielu nowoczesnych stacjach uzdatniania wody technologia ta jest powszechnie praktykowana. W większości tych stacji PWA przechowywany jest na sucho, w silosach lub kontenerach, zabezpieczonych przeciwpożarowo [1, 2]. W stacji uzdatniania wody w Helsinkach PWA magazynowany jest w papierowych workach złożonych w pomieszczeniach wyposażonych w instalację zraszającą [3]. Z magazynów węgiel transportowany jest pneumatycznie do zbiorników, w których za pomocą mieszadeł mechanicznych mieszany jest z wodą w stosunku 1:10. Na innych stacjach do zamoczenia węgla stosowane są specjalne ejektory parowe [1] lub pompy próżniowe [4]. W jednej z paryskich stacji uzdatniania wody PWA mieszany jest z wodą za pomocą sprężonego CO<sub>2</sub>. Uzyskana zawiesina, o stężeniu około 10<sup>0</sup>%, przefalczana jest do komór szybkiego mieszania. W celu wyeliminowania niebezpieczeństwa „zarastania” przewodów stosuje się odpowiednie wysokie natężenia przepływu zawiesiny, zwracając jednocześnie jej nadmiar do zbiornika zarobowego [1].

W stacjach uzdatniania wody w Polsce PWA nie jest stosowany na szerszą skalę, nawet w sytuacjach awaryjnych zanieczyszczeń wód powierzchniowych, którymi, jak wykazały badania [5, 7], w sposób ciągły zagrożonych jest co najmniej kilkanaście ujęć komunalnych. Jedną z przyczyn takiego stanu jest brak typowych, prostych i niezawodnych urządzeń do dawkowania PWA. Nieliczne spotykane w kraju urządzenia są zbudowane według indywidualnych projektów (Wrocław) lub pochodzą z importu (Degremont — Warszawa). Zwykle jednak węgiel dawkuje się za pomocą prozorycznych, zaadaptowanych do tego celu urządzeń. Konsekwencją tego sposobu dawkowania jest zanieczyszczenie budynków stacji pyłem węglowym. Nie uzyskuje się również całkowitego zamoczenia węgla, co w wielu przypadkach powoduje szybszą kolmatację filtrów, a nawet jego przechodzenie do wody uzdatnionej. Ponadto pomieszczenia pełniące rolę magazynów PWA zazwyczaj nie są do tego przystosowane, głównie w zakresie wymo-

gów przeciwpożarowych. W tej sytuacji w krajowych stacjach uzdatniania wody PWA stosowany jest niechętnie i tylko w ostateczności. W świetle powyższego można sądzić, że w warunkach krajowych najkorzystniej byłoby, aby dla potrzeb uzdatniania wody PWA dostarczany był do stacji w postaci mokrej. Wyeliminowałoby to niebezpieczeństwo jego pylenia przy załadunku i magazynowaniu, jak również znacznie ułatwiłoby sporządzanie jego zawiesiny wodnej. Dla zapobieżenia zjawisku zamarzania i zbrzylenia, jakie może występować w okresie zimy w czasie przewozów węgla i jego magazynowania, zalecanym byłoby aby w procesie preparowania PWA do postaci mokrej stosowano roztwór soli jednego z kationów zwykle występujących w wodzie, o stężeniu zapewniającym obniżenie temperatury zamarzania.

Mając to na uwadze, podjęto badania nad zastosowaniem wstępnie zamoczonego PWA w technologii uzdatniania wody.

### Cel i metodyka badań

Celem badań było określenie sposobu preparowania mokrej postaci PWA oraz ocena porównawcza preparowanych PWA i obecnie stosowanych wybranych PWA, w zakresie wpływu czasu i warunków magazynowania na ich właściwości adsorpcyjne, zdolność do pylenia i zamaczania oraz na zachowanie się w temperaturach poniżej zera.

W badaniach stosowano dwa gatunki PWA — Carbopol Z-2 i Carbopol H-4, charakteryzujące się najbardziej uniwersalnymi właściwościami adsorpcyjnymi [8]. Oba gatunki są produkowane przez Zakłady Elektrod Węglowych w Raciborzu w ilości pokrywającej zapotrzebowanie ewentualnych ich odbiorców. Węgiel Carbopol Z-2 jest produkowany w postaci suchej, natomiast Carbopol H-4, otrzymywany z węgla Carbopol Z-4 poddawanego ekstrakcji roztworem kwasu solnego, jest dostarczany użytkownikom w postaci mokrej. Według producenta zawiera on około 65<sup>0</sup>% wody.

Dla potrzeb badań, przy preparowaniu PWA do postaci mokrej stosowano 20<sup>0</sup>% roztwór chlorku wapniowego. O wyborze tej soli zdecydowała jej stosunkowo niska (w porównaniu z innymi solami) cena, duża dostępność na rynku krajowym, niska temperatura zamarzania roztworu wodnego, a także potwierdzony w badaniach [9] fakt wzrostu w obecności jonów wapniowych efektywności adsorpcji substancji nadających wodzie barwę.

### Sposób preparowania PWA

Próbkę 400 g PWA typu Carbopol Z-2 mieszano z 4 dm<sup>3</sup> 20% wodnego roztworu CaCl<sub>2</sub>. Po całkowitym zamoczeniu węgla uzyskaną zawiesinę odsączano na filtrze próżniowym stale ubijając placek filtracyjny. Próbkę 400,0 g węgla typu Carbopol H-4 zmieszano z 65 g CaCl<sub>2</sub> (użyta ilość CaCl<sub>2</sub> została obliczona po uwzględnieniu 65% zawartości wody w węglu). Po zmieszaniu próbkę zalano 3 dm<sup>3</sup> 20% wodnego roztworu CaCl<sub>2</sub>. Uzyskaną zawiesinę odsączano za pomocą filtru próżniowego w sposób podobny jak w przypadku węgla Carbopol Z-2. W tak spreparowanych próbkach węgla określono zawartość wody i CaCl<sub>2</sub> według następującej metodyki:

Trzy próbki węgla o masie 20 g każda, umieszczono w suszarce w temperaturze 105°C. Po wysuszeniu próbek do stałej wagi określono ubytek masy i na jego podstawie obliczono zawartość wody.

Trzy próbki spreparowanego węgla o masie 5 g każda, umieszczono na sączkach i przemyto wodą destylowaną w celu wyekstrahowania z nich CaCl<sub>2</sub>. Następnie sączki wraz z próbkami węgla suszono do uzyskania stałej masy w temperaturze 105°C. Na podstawie określonego ubytku masy oraz oznaczonej uprzednio zawartości wody obliczono ilość CaCl<sub>2</sub> zawartego w spreparowanym węglu.

### Badania właściwości adsorpcyjnych PWA

Zdolność adsorpcyjną badanych węgli określono oznaczając wartości wskaźnika FJBDM oraz efektywność adsorpcji  $\gamma$ -HCH z roztworu wodnego. Przed wykonaniem poszczególnych oznaczeń próbki węgla suszono w temperaturze 100°C. W przypadku węgla zawierających domieszkę CaCl<sub>2</sub> przed wysuszeniem próbki przepłukiwano je wodą destylowaną do momentu zaniku jonów wapniowych. Wypłukaną ilość CaCl<sub>2</sub>, odpowiadającą jego pierwszej zawartości w próbce badanego węgla, dodawano do roztworów wzorcowych wskaźnika FJBDM i  $\gamma$ -HCH. Liczbę fenolową (F), jodową (J), metylenową (B), detergentową (D) i melasową (M) oznaczano zgodnie z obowiązującymi normami [10]. Efektywność adsorpcji  $\gamma$ -HCH określono w sposób następujący: Do 1 dm<sup>3</sup> wzorcowego roztworu wodnego o stężeniu 0,1 g  $\gamma$ -HCH/m<sup>3</sup> dodawano 0,1 g pylistego węgla aktywnego i mieszano zawiesinę za pomocą mieszadła mechanicznego przez 2,5 h. Następnie zawiesinę sączono przez twardy sączek ilościowy odrzucając pierwsze 200 cm<sup>3</sup> przesączu. Z uzyskanego przesączu pobierano próbkę 500 cm<sup>3</sup>, którą poddawano ekstrakcji eterem naftowym i oznaczano w niej stężenie  $\gamma$ -HCH [11]. Z różnicy stężeń  $\gamma$ -HCH w roztworze wzorcowym i w przesączu określono efektywność adsorpcji wyrażając ją w %.

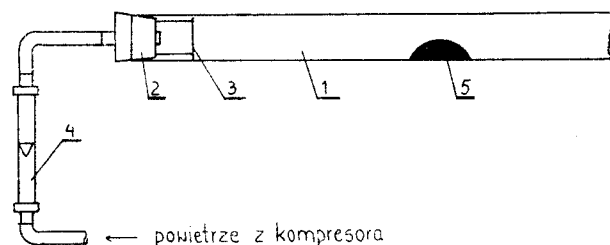
### Określenie szybkości wysychania PWA

Pięć próbek węgla o masie 15 g każda, umieszczono w uprzednio zważonych parowniczkach, które następnie ustawiono w pomieszczeniu o temperaturze pokojowej i wilgotności powietrza zmieniającej się w granicach 54%—70%.

Parowniczkę z próbkami codziennie ważono. Z chwilą stwierdzenia trzykrotnego powtórzenia się wyników ważenia poszczególnych próbek przyjmowano, że dla danych warunków ustalili się stan równowagi. Następnie te same próbki umieszczano w nieogrzewanym magazynie, w którym temperatura zmieniała się wraz ze zmianami temperatury otoczenia budynku. Wilgotność powietrza w tym pomieszczeniu była bliska stanu nasycenia. Próbki były ważone aż do ponownego osiągnięcia stałej masy.

### Określenie zdolności PWA do pylenia

Pierwszy test polegał na upuszczaniu 0,5 g próbki powietrznie suchego węgla na biały karton z wysokości 30 cm i odnotowaniu kształtu oraz wielkości powstałego śladu. Drugi test przeprowadzono w urządzeniu przedstawionym na rysunku 1.



Rys. 1 Schemat stanowiska badawczego do testowania zdolności PWA do pylenia

Urządzenie to składało się ze szklanej rury (1) o średnicy 2,2 cm i długości 120 cm zamkniętej z jednej strony gumowym korkiem (2) zaopatrzoną w rurkę doprowadzającą powietrze. W odległości 5 cm od wylotu rurki umieszczono perforowaną tarczę (3) służącą do równomiernego rozprowadzania strumienia powietrza w całym przekroju poprzecznym rury. Powietrze tłoczono z kompresora mierząc jego natężenie przepływu rotametrem (4). Badaną próbkę powietrznie suchego węgla o masie 0,5 g i kształcie półkuli (5), umieszczano w urządzeniu w odległości 50 cm od tarczy. Zwiększając stopniowo natężenie przepływu powietrza obserwowano zachowanie się próbki. Odnotowywano natężenie przepływu powietrza powodujące odrywanie się cząstek węgla od próbki i przemieszczanie się ich w kierunku wylotu rury. Dokonując stosownych przeliczeń określano prędkość inicjującą pylenie badanego węgla.

### Określenie wpływu ujemnych temperatur na właściwości PWA

Próbkę badanego węgla o masie 50 g formowano w bryłę o kształcie walca o średnicy około 3,5 cm i wysokości 5,0 cm. Bryłę owijano folią i umieszczano w temperaturze -10°C, -15°C, -20°C i -24°C. Po upływie 24h próbkę poddawano oględzinom oraz próbom rozkruszania.

### Określenie zdolności PWA do chłonięcia wody

Badanie polegało na wrzuceniu próbki powietrznie suchego węgla o masie 0,5 g do wody

mieszanej za pomocą mieszadła magnetycznego i obserwowaniu szybkości jej całkowitego namoczenia.

## Wyniki badań

Postać handlowa węgla Carbopol Z-2 i H-4 to odpowiednio pył i drobne plastyczne grudki. Po spreparowaniu chlorkiem wapniowym węgiel Carbopol Z-2 również przyjął postać drobnych, plastycznych grudek, a Carbopol H-4 zachował handlową postać. Węgiel Carbopol H-4 zawierał średnio około 62% wody, natomiast ten sam węgiel spreparowany za pomocą  $\text{CaCl}_2$  zawierał średnio 54% wody i około 14%  $\text{CaCl}_2$ . Konsekwencją wprowadzenia do uzdatnionej wody tak spreparowanego węgla będzie wzrost jej twardości i podwyższenie stężenia chlorków. Przy przyjęciu najwyższej stosowanej w praktyce dawki PWA, równej  $100 \text{ g sm/m}^3$ , twardość wody zwiększy się o około  $2^\circ\text{tw}$ , a ilość chlorków wzrośnie o około  $30 \text{ gCl}^-/\text{m}^3$ .

## Ocena właściwości adsorpcyjnych PWA

Pierwszą serię badań właściwości adsorpcyjnych węgla Carbopol Z-2 i H-4 przeprowadzono w około miesiąc po otrzymaniu ich od producenta. W tym samym czasie poddano identycznym badaniom świeżo przygotowane węgle Carbopol Z-2 w postaci namoczonej oraz Carbopol H-4 spreparowane dodatkiem  $\text{CaCl}_2$ . Drugą serię badań przeprowadzono po 3 miesiącach magazynowania węgla w temperaturze pokojowej, w zamkniętych naczyniach.

Wyniki badań zdolności adsorbowania substancji wzorcowych zestawiono w tabeli 1. Przedstawione wartości są średnimi z 3 do 5 odrębnie wykonanych analiz.

Oceniając rezultaty badań można stwierdzić, że właściwości adsorpcyjne namoczonego węgla Carbopol Z-2 po 3 miesiącach magazynowania i tego samego węgla bezpośrednio po spreparowaniu  $\text{CaCl}_2$  oraz po 3 miesiącach magazynowania, z wyjątkiem liczby melasowej niewiele różnią się od właściwości suchego węgla Carbopol Z-2. Uwzględnienie dopuszczalnych [10] odchyłek wyników analiz wskaźników FJBDM pozwala uznać je za nieistotne. Jedynie wyraźny wzrost liczby melasowej wskazuje na podwyższenie skuteczności usuwania związków barwnych, których obecność modelowano dodatkiem melasu do wody. Zbliżone rezultaty uzyskano również w przypadku węgla Carbopol H-4 oraz tego samego węgla

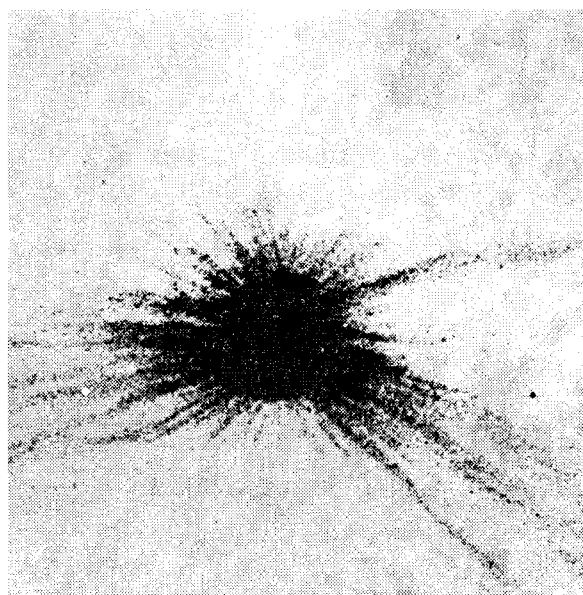
preparowanego  $\text{CaCl}_2$ . Dodatek  $\text{CaCl}_2$  przyczynił się do zwiększenia efektywności adsorpcji związków barwnych, czemu odpowiadał wzrost liczby melasowej. Równocześnie jednak po 3 miesiącach magazynowania węgiel preparowany charakteryzował się obniżoną zdolnością adsorpcji jodu. Po uwzględnieniu dopuszczalnych odchyłek wartości oznaczonych wskaźników, stwierdzone różnice należy uznać za istotne, ale nie obniżające wartości użytkowej węgla.

## Ocena zdolności PWA do pylenia

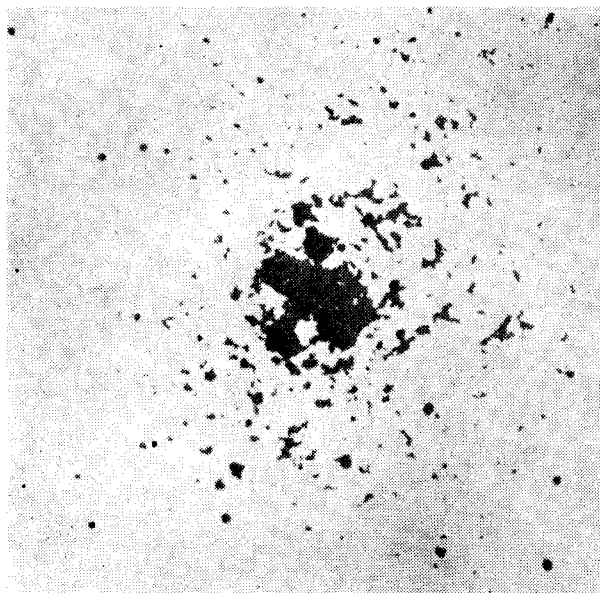
Test określający szybkość wysychania PWA został wykonany dla węgla Carbopol H-4 i spreparowanego węgla H-4. Stwierdzono, że obecność  $\text{CaCl}_2$  znacznie obniża szybkość wysychania PWA. Po trzech dobach ekspozycji próbek wilgotność węgla Carbopol H-4 praktycznie nie obniżyła się, podczas gdy w przypadku spreparowanego węgla obniżyła się średnio do 12%. Począwszy od czwartej doby zaobserwowano ustalenie się stanu równowagi, w którym wilgotność utrzymywała się średnio na poziomie 11%. Chlorek wapnia podniósł również właściwości higroskopijne PWA. Po umieszczeniu tych samych próbek badanych węgla w pomieszczeniu o podwyższonej wilgotności i temperaturze zmieniającej się z zakresu od  $-1^\circ\text{C}$  do  $+10^\circ\text{C}$ , zaobserwowano wzrost zawartości wody w węglu Carbopol H-4 średnio do 3,5% oraz do 23% w węglu preparowanym dodatkiem  $\text{CaCl}_2$ . Węgiel Carbopol H-4 miał postać pyłu, natomiast węgiel Carbopol H-4 spreparowany dodatkiem  $\text{CaCl}_2$  występował w postaci drobnych, plastycznych grudek. Testy określające zdolność węgla do pylenia potwierdziły wcześniejsze przypuszczenia, że spreparowanie PWA za pomocą  $\text{CaCl}_2$  obniżyło jego skłonność do pylenia. Ślad po upadku próbki węgla Carbopol H-4 (fot. 1) ma postać rozsmazanej smugi o zasięgu 14,5 cm, natomiast ślad spreparowanego węgla Carbopol H-4

Tabela 1  
ADSORPCJA SUBSTANCJI WZORCOWYCH PRZEZ WĘGLE CARBOPOL

Czas magazynowania miesiące	Z-2		Z-2+H <sub>2</sub> O		Z-2+CaCl <sub>2</sub>		H-4		H-4+CaCl <sub>2</sub>	
	0	3	0	3	0	3	0	3	0	3
F, mg	25,7	25,8	24,4	24,1	25,9	25,8	26,1	26,4	26,5	23,8
J, mg/g	938,4	841,7	931,1	953,6	984,9	916,0	841,3	766,7	812,9	725,8
B, cm <sup>3</sup>	16,0	17,9	16,0	16,3	17,5	19,1	8,0	8,8	10,0	8,2
D, mg	8,8	8,8	9,0	8,9	9,1	8,9	20,7	20,4	20,3	19,4
M,										
Transm. %	32,0	28,7	30,3	34,7	51,7	52,0	25,3	25,7	37,7	36,7
$\gamma$ -HCH,										
adsorp. %	98,5	98,0	98,5	99,0	00,9	99,0	98,0	99,7	98,7	100,0



Fot. 1 Ślad po upadku próbki powietrznie suchego węgla Carbopol H-4



Fot. 2 Ślad po upadku próbki powietrznie suchego węgla Carbopol H-4, preparowanego  $\text{CaCl}_2$ ,

(fot. 2) ma znacznie mniejszy zasięg, tj. 10,0 cm i przyjął kształt kuliście rozrzuconych grudek.

Wyznaczone prędkości przepływu powietrza, inicjujące zjawisko pylenia badanych węgla, były znacznie większe w przypadku spreparowanego węgla Carbopol H-4, w porównaniu do prędkości określonych w testach wykonywanych na węglu nie spreparowanym. Prędkości te były odpowiednio równe 3,5 m/s i 2,1 m/s.

#### Wpływ ujemnych temperatur na właściwości PWA

Węgle spreparowane za pomocą  $\text{CaCl}_2$  zachowały do temperatury  $-15^\circ\text{C}$  swoją pierwotną plastyczność. W zakresie temperatur od  $-15^\circ\text{C}$  do  $-20^\circ\text{C}$  obserwowano wyraźne stwardnienie próbek, choć nadal można je było łatwo rozkruszyć. Dopiero poniżej  $-20^\circ\text{C}$  próbki te wyraźnie zamarzały, pokrywając się warstwą szronu i nie dawały się rozkruszyć. W tych samych warunkach próbki węgla nie spreparowanych dodatkiem  $\text{CaCl}_2$  były całkowicie zamrożone.

#### Ocena zdolności PWA do wchłaniania wody

Najtrudniej chłonił wodę węgiel Carbopol Z-2. Węgiel Carbopol H-4 oraz spreparowane dodatkiem  $\text{CaCl}_2$  węgle Carbopol Z-2 i H-4 tonęły natychmiast. Węgiel Carbopol Z-2 utrzymywał

się na powierzchni wody przez około 5 min, po czym dopiero tonął. Pozostała jednak na wodzie niewielka warstewka suchego węgla. Próbki powietrznie suchego węgla Carbopol H-4 spreparowanego  $\text{CaCl}_2$  zachowały dobrą zdolność do chłonięcia wody, w przeciwieństwie do powietrznie suchych próbek tego samego węgla bez dodatku  $\text{CaCl}_2$ , które tonęły w wodzie dopiero po kilku minutach. Zjawisko to pozwala sądzić, że w przypadku np. rozsypania się węgla pylistych w magazynie i ich wyschnięciu, węgiel preparowany można będzie łatwo zmyć wodą nie powodując zapylenia pomieszczenia.

#### Podsumowanie

Na podstawie badań węgla Carbopol H-4 można stwierdzić, że węgle preparowane dodatkiem  $\text{CaCl}_2$ , w stosunku do węgla nie preparowanych, przy zachowaniu podobnych właściwości adsorpcyjnych, posiadają szereg zalet, jak np. znacznie niższą zdolność do pylenia oraz łatwość chłonięcia wody. Ponadto węgle preparowane magazynowane w temperaturze do  $-15^\circ\text{C}$  nie zbrylają się, zachowując postać łatwo kruszącej się, półplastycznej masy.

#### LITERATURA

1. S. BIŁOZOR, M. BŁAŻEJEWSKI: Sprawozdanie z wyjazdu służbowego. Maszynopis IKS Poznań, 1979.
2. H. L. NIELSEN, D. E. WHIPPLE: An improved powdered activated carbon feed facility. JAWWA, 1979, 6, p. 324—328.
3. S. BIŁOZOR, M. BŁAŻEJEWSKI: Sprawozdanie z wyjazdu służbowego. Maszynopis IKS Poznań, 1980.
4. A. L. KOWAL: Technologia wody. Arkady, 1977.
5. M. BŁAŻEJEWSKI, J. GRZYBEK: Systemy zabezpieczenia produkcji wody do picia w przypadku przekroczenia dopuszczalnych wskaźników zanieczyszczeń. Maszynopis IKS Poznań, 1975.
6. J. GRZYBEK, M. BŁAŻEJEWSKI: Wdrożenie systemu zapewnienia ciągłości dostaw wody do picia w okresie awaryjnych skażeń źródeł zaopatrzenia. Maszynopis IKS Poznań, 1979.
7. A. WILCZAK, M. BŁAŻEJEWSKI, G. MICHALSKA: Zabezpieczenie stacji wodociągowych pod kątem zapewnienia ciągłości produkcji wody w przypadkach awaryjnego zanieczyszczenia ujęć. Raport z I etapu badań. Maszynopis IKS Poznań, 1984.
8. J. PAPROWICZ: Możliwości wykorzystania krajowych węgla pylistych do uzdatniania wody. Materiały na XI Seminarium Projektantów Wodociągów. Zakopane, 1983, s. 33—51.
9. S. J. RANDTKE, Ch. P. JEPSEN: Effects of salts on activated carbon adsorption of fulvic acid. JAWWA, 1982, 2, p. 84—93.
10. PN-82/C-97555.
11. PN-72/C-0460802.

#### M. Błażejowski, G. Michalska, D. Barańkiewicz

#### PREPARATION OF POWDERED ACTIVATED CARBON (PAC) IN WATER TREATMENT PLANTS

The use of PAC in water treatment plants raises storage problems. Attempts are made to overcome this drawback by applying PAC in a wet form. For this purpose, experiments were run with Carbopol Z-2 and Carbopol H-4 samples after primary soaking. In another run, the carbon specimens were treated with 20% solution of  $\text{CaCl}_2$ . The objective of the

experimental study was to determine the effect of storage time on the sorbing capacity of the two PAC types, as well as the effect of  $\text{CaCl}_2$  on the behaviour of the carbon samples (dusting, wetting and lumping) at freezing temperatures. The results showed that the difference in the adsorbing capacity between the two PAC types was negligibly small, irrespective of whether the sample had been subject to primary soaking or  $\text{CaCl}_2$  treatment. No significant changes were found to occur after three months of storage. Carbon specimens treated with  $\text{CaCl}_2$  displayed a weaker dusting capacity, a lower freezing point, and increased wetting properties.