

**Apolinary Leszek Kowal****O ADSORPCJI**

Wraz z rozwojem aglomeracji miejsko-przemysłowych rośnie udział wód powierzchniowych ujmowanych dla celów komunalnych. Stan czystości wód powierzchniowych jest ciągle omawiany i krytykowany, a jego najlepszym wyrazem jest malejąca (poniżej 10%) długość odcinków rzek należących do I klasy czystości. W tej sytuacji ujmuje się dla celów komunalnych wody z rzek należących do II i III klasy czystości, a czasem nawet pozaklasowych.

Taki stan czystości wód stawia przed technologią oczyszczania wody specjalne zadania, gdyż musi ona zapewnić odpowiadającą przepisom jakość wody dla ludności przy użyciu surowca, który teoretycznie nie powinien być dopuszczony do użytkowania dla celów komunalnych.

Poziom zanieczyszczenia wód wzrasta nawet przy zastosowaniu wysokiego stopnia oczyszczania ścieków, gdyż na stan czystości wód mają również wpływ spływy obszarowe i w coraz większym stopniu, opady atmosferyczne. Nowym zagrożeniem dla wód są związki refrakcyjne i mikrozanieczyszczenia, które stanowią od 20 do 40% ChZT odpływu z biologicznych oczyszczalni ścieków komunalnych. Ten rodzaj zanieczyszczeń decyduje obecnie o układzie procesów technologicznych w zakładach oczyszczania wody. Ponieważ związki refrakcyjne i mikrozanieczyszczenia są również końcowymi produktami procesów samooczyszczania wód, dlatego szczególnie zagrożone są nimi wody w dolnym biegu dużych rzek. Do takich rzek należy zaliczyć w naszym kraju w pierwszym rzędzie Wisłę i Odrę oraz Bug i Wartę.

Procesy technologiczne stosowane w oczyszczaniu wody mogą zapewnić odpowiednią jakość wody nawet przy ujmowaniu nieodpowiedniego surowca, jednak koszty oczyszczania bardzo znacznie rosną. Przyjmuje się jako zasadę, że procesy proste poprzedzają procesy złożone, a zatem i bardziej kosztowne oraz, że usuwanie domieszek z wody ma pierwszeństwo przed ich niszczeniem, np. przez utlenianie.

W rzeczywistości jednak kompromisy w technologii są częste i wstępne utlenianie poprzez chlorowanie lub ozonowanie jest prawie powszechnie stosowane. W wyniku wstępnego utleniania za pomocą ozonu obniża się dawkę koagulantu, jednakże powstają produkty utleniania i ozonowania, których często nie analizuje się, a ich skład i szkodliwość dla organizmów żywych pozostają nieznanne. W przypadku stosowania chloru do wstępnego utleniania należy liczyć się z możliwością powstawania

związków chloroorganicznych, w tym również trójhalometanów (THM). Konieczne jest zatem oznaczanie prawdopodobieństwa powstawania THM-ów. Ze względów praktycznych można prowadzić badania nad zdolnością do tworzenia się w wodzie bromoformu lub jodoformu zamiast chloroformu, gdyż ten ostatni należy oznaczać chromatograficznie, podczas gdy dwa poprzednie mogą być oznaczane spektrofotometrycznie. Należy również pamiętać, że związki chloroorganiczne są trudniej usuwane w procesie adsorpcji na węglu aktywnym od produktów wyjściowych.

Bardzo trudno sorbuje się wszystkie polarne związki refrakcyjne; związki chloroorganiczne nie tylko są trudno poddatne na adsorpcję, ale również utrudniają sorpcję węglowodorów. Rozpuszczalniki chloroorganiczne przedostające się do środowiska są bardzo trudno sorbowalne oraz odporne na rozkład biochemiczny. Ich oporność jest proporcjonalna do liczby atomów chloru w cząsteczce. Z tego względu poprzedzenie chlorowania koagulacją jest bardzo celowe, gdyż obniża się drastycznie stężenie prekursorów THM-ów. Tak zwana głęboka koagulacja, z obniżeniem barwy do około 5 gPt/m<sup>3</sup> (przy dopuszczalnej barwie  $\leq 20$  gPt/m<sup>3</sup>) zmniejsza bardzo znacznie nie tylko stężenie prekursorów trójhalometanów, którymi między innymi są związki humusowe, ale również utlenialności, ogólnego węgla organicznego, metali ciężkich, WWA oraz znacznie poprawia absorpcję, co wskazuje na jednoczesne usunięcie innych nie określonych związków organicznych. W przypadku stosowania adsorpcji w układzie oczyszczania wody, głęboka koagulacja jest absolutnie niezbędna, gdyż wydłuża czas pracy reaktorów z węglem aktywnym, bądź wyraźnie obniża dawki pylistego węgla aktywnego. Porównując koszt wyższych dawek koagulantu z kosztem zwiększonego zużycia węgla aktywnego, głęboka koagulacja może być również zalecana ze względów ekonomicznych.

W samym procesie koagulacji występują również zjawiska adsorpcji, a ich udział rośnie wraz ze wzrostem dawek koagulantu. Bardzo wyraźne zjawiska adsorpcji zachodzą w procesie koagulacji dolomitem lub koagulacji węglanem magnezowym strącanym wapnem do wodorotlenku magnezowego przy wysokim pH. Również w innych procesach jednostkowych występują zjawiska adsorpcji. Do klasycznych już przykładów należą zjawiska adsorpcji, występujące w procesie usuwania związków żelaza i manganu z wód podziemnych. Adsorpcja odgrywa także znaczną rolę w procesie filtracji. Są doniesienia o możliwości usuwania 80 do 90% radioaktywnego radu<sup>238</sup>Ra przez sorp-

cję na złożu piaskowym regenerowanym okresowo przez płukanie rozcieńczonym roztworem kwasu solnego o  $\text{pH}=1\div 2$ .

Biosorpcja ma bardzo istotne znaczenie w pracy filtrów powolnych, których zastosowanie ograniczyło się wprawdzie w naszym kraju do małych jednostek osiedleńczych, lecz w Anglii ciągle ponad 20% wody produkowanej dla celów komunalnych oczyszczanej jest w układach posiadających filtry powolne. Nie do pominięcia jest znaczenie sorpcji w procesie infiltracji. W tym przypadku udział adsorpcji różni się dla każdego oddzielnego przypadku, zależnie od składu jakościowego i granulometrycznego gruntu, przez który przepływa infiltrowana woda.

Adsorpcja na sorbentach węglowych w procesie oczyszczania wody bardzo znacznie podnosi jednostkowe koszty oczyszczania. Przy obecnych cenach węgla aktywnego w granicach 500 zł/kg, zużycie węgla w ilości 10 g/m<sup>3</sup> podnosi koszt oczyszczania 1 m<sup>3</sup> wody o 5 zł. Przy stosowaniu złożów sorpcyjnych z węgla ziarnistego lub formowanego, jednostkowe zużycie węgla jest na ogół znacznie niższe i wynosi przeciętnie 2 g/m<sup>3</sup>. Wynika to z nakładania się dwu procesów — sorpcji na węglu oraz bioregeneracji złoża następującej w wyniku rozwoju bakterii na węglu, dla których sorbat stanowi pożywkę. Oczywiście należy liczyć się z obecnością metabolitów w odpływie z kolumn, jak również z wymywaniem bakterii saprofitycznych do odpływu. Woda po złożach sorpcyjnych powinna być zatem zawsze dodatkowo dezynfekowana. Zjawiskom biochemicznym przebiegającym w złożach sorpcyjnych poświęca się wiele uwagi w literaturze światowej. Politechnika Wrocławska posiada patent na bioregenerację złożów sorpcyjnych. Bioregeneracja węgla aktywnego przebiegająca równoległe z procesem sorpcji znacznie przedłuża okres międzyregeneracyjny węgla. Znany jest efekt stosowania wkładek z węgla aktywnych w filtrach powolnych wodociągu warszawskiego. Węgiel ten miał jeszcze dobrą zdolność sorpcyjną po siedmiu latach pracy.

Węgiel aktywny oprócz związków organicznych może sorbować również niektóre związki mineralne. Granulowany węgiel aktywny sorbuje od 70 do 100% rtęci oraz 90 do 100% rtęci metylowanej. Granulowany węgiel kostny sorbuje fluorki w granicach 90—100% i jest w tym przypadku bezkonkurencyjny w stosunku do innych technologii. Węgiel kostny sorbuje również arsen trójwartościowy w granicach 40—70%, a pięciwartościowy aż 90 do 100%. Węgiel aktywny jest jednak bardzo mało sprawny w usuwaniu radionuklidów.

W małych zakładach wodociągowych, w których konieczna jest dezynfekcja wysokimi dawkami chloru, można stosować złożo z węglem aktywnym do dechloracji wody. Chemiczna dechloracja za pomocą silnych reduktorów możliwa do stosowania w średnich i dużych zakładach wodociągowych, jest nieprzydatna w zakładach małych. Złożo z węglem aktywnym spełnia wówczas rolę automatycznego de-

chloratora. W wodzie pozostają ślady chloru i można ją dezynfekować stałą, minimalną dawką chloru.

Do adsorpcji w układach oczyszczania wód dla kotłów wysokoprężnych stosuje się powszechnie żywice syntetyczne. Ich zadaniem jest ochrona anionitów przed blokowaniem ich przez związki organiczne. Żywice syntetyczne typu anionowego znalazły również zastosowanie jako wstępne złoża sorpcyjne przed złożami węglowymi. Sorbent ze złożem syntetycznym nazywano „Scavenger”, a jego zadaniem jest przejęcie łatwo sorbowalnych związków i przedłużenie żywotności węgla aktywnych. Żywice syntetyczne są regenerowane roztworem sody co kilka dni. Podwójna sorpcja w układzie: scavenger—węgiel aktywny, obniża stężenie OWO o około 75%. Układ ten nadaje się szczególnie dla wód o podwyższonym poziomie zanieczyszczenia. Wstępne złożo może wówczas przejąć zasadniczą część sorbatu odciążając złożo węglowe. Można oczekiwać jedynie konieczności zwiększenia częstotliwości regenerowania złoża syntetycznego. Zastosowanie żywic syntetycznych, łatwych do regeneracji, może poważnie obniżyć koszty sorpcji przy równoczesnym zwiększeniu jej sprawności.

Bardzo wiele uwagi poświęca się matematycznemu modelowaniu procesu adsorpcji. Modele matematyczne pozwalają określić wielkości dawek węgla lub obciążenia złożów węglowych. Niektóre modele matematyczne oparte są na współczynnikach adsorpcji możliwych do uzyskania w czasie względnie prostych testów dla określonej wody i węgla aktywnego.

Wysoka cena węgla przydatnych do sorpcji spowodowała, iż poszukuje się zastępczych sorbentów opartych na tańszych i łatwo dostępnych surowcach. Badania takie były i są prowadzone również w kraju. Okazuje się jednak, że sprawność adsorpcji na zastępczych sorbentach mieści się w granicach 10 do 50% sprawności uzyskiwanych na węglach. Oznacza to nawet zwiększenie kosztów inwestycyjnych ze względu na stosowanie złożów o niższej zdolności sorpcyjnej.

Ważnym czynnikiem w stosowaniu adsorpcji jest możliwość regeneracji węgla aktywnych. W dużych zakładach opłaca się nawet własna regeneracja termiczna zużytego węgla. W zakładach małych można węgiel wysyłać do producenta celem regeneracji bądź odprzedawać producentowi, kupując węgiel świeży. W pewnych przypadkach możliwa jest regeneracja węgla w złożu, np. przez zastosowanie bioregeneracji, bądź regeneracji parą, jak w przypadku oczyszczania wód podziemnych zanieczyszczonych produktami naftowymi. Najlepszym jednak rozwiązaniem jest wysoki stopień chemicznego oczyszczania wody przed procesem adsorpcji, co wydłuża cykl pracy węgla.

Adsorpcja powinna być stosowana we wszystkich zakładach oczyszczania ujmujących wody powierzchniowe, pochodzące ze spływów ze zlewni zagospodarowanych. Odnosi się to głównie do ujęć z dolnych i średnich odcinków biegu rzek oraz tych górnych odcinków, które

stanowią odbiorniki ścieków. Oznacza to, że z ujmowanych wód powierzchniowych w kraju, około 90% powinno być oczyszczanych z zastosowaniem sorpcji.

Krajowa produkcja węgla aktywnych przeznaczonych do oczyszczania wody ma obecnie charakter marginalny. Z tego względu dla nowego zakładu oczyszczania wody we Wrocławiu, w którym zastosowano sorpcję na złożach węglowych, importowano węgiel firmy Norit. Poleganie wyłącznie na imporcie uniemożliwia w praktyce stosowanie sorpcji w zakładach oczyszczania wody. Dlatego też uruchomienie krajowej produkcji węgla, zdolnej pokryć zapotrzebowanie, należy uważać za konieczność. Obecna produkcja węgla aktywnych nie jest w stanie pokryć zapotrzebowania nawet samego regionu górnośląskiego. Ponadto należy liczyć się ze znacznym opóźnieniem w rozbudowie Zakładów Elektrod Węglowych w Raciborzu, które są w praktyce jedynym producentem węgla.

Z tego względu należałoby podjąć się oceny sprawności pracy wszystkich średnich i dużych zakładów wodociągowych w kraju, w celu ustalenia możliwości zwiększenia poziomu oczyszczania wody, poprzez zastosowanie głę-

bokiej koagulacji z obniżeniem barwy wody do około 5 gPt/m<sup>3</sup>. Będzie to działanie wyprzedzające wprowadzanie adsorpcji na węglu aktywnym, a jednocześnie sprawdzi się celowość jej stosowania w istniejących zakładach. W wielu przypadkach wprowadzenie głębokiej koagulacji ograniczy prawdopodobnie konieczność stosowania adsorpcji.

## Podsumowanie

Zastosowanie adsorpcji w procesie oczyszczania wód jest nieuniknione. Proces adsorpcji usuwa z wody związki, które mają wpływ na zdrowie konsumentów, a często nie oznaczane w normalnej praktyce wodociągowej. Adsorpcja stanowi również bufor dla niedokładności w procesie oczyszczania wody oraz dla raptownego i niekontrolowanego wzrostu zanieczyszczenia bądź skażenia ujmowanej wody. Adsorpcja w układzie: złożo syntetyczne—złożo węglowe będzie prawdopodobnie powszechnie stosowana w przyszłości.

Przy niedoborze krajowych węgla aktywnych, należy obecnie zalecać stosowanie głębokiej koagulacji, która wyraźnie poprawia skuteczność oczyszczania wody.

## A. L. Kowal

### ADSORPTION CONSIDERATIONS

*In Poland, adsorption on activated carbon is still far from becoming a common practice in water treatment. The objective of this paper was primarily to formulate the conditions for applying adsorption as a unit process and to describe the actual demand and manufacture of activated carbon in this country. The conditions and requirements for the application*

*of adsorption vary with each change in the composition of the water to be treated and with the type of activated carbon to be used. The necessity to include adsorption systems in waterworks which are now under design (especially in those based on surface water intake) has become urgent. Unfortunately, there is almost no chance to cover the ever increasing demand for high-quality activated carbon by domestic manufacture. Moreover, there are no possibilities of importation to cover the most urgent needs. These being so, it seems advisable to make the coagulation process in water treatment plants more efficient, e.g. by removing colour to a level below 5 g Pt/m<sup>3</sup>.*