

Jan Pąprowicz

## OCENA PRZYDATNOŚCI GRANULOWANYCH WĘGLI AKTYWNYCH DO OCZYSZCZANIA WODY

Węgłe aktywne dzięki silnie rozwiniętej strukturze porowatej i powierzchni właściwej, posiadają dużą zdolność adsorbowania zanieczyszczeń. Nie ma wątpliwości co do przydatności węgla aktywnych w usuwaniu związków organicznych występujących nawet w ilościach śladowych. Stwierdzono, że węgiel adsorbuje również metale i związki nieorganiczne (np. antymon, arsen, bizmut, chrom, kobalt, fluor, chlor) a także wirusy odporne na chlorowanie. Powyższe właściwości spowodowały, że węgle aktywne są obecnie powszechnie stosowane do uzdatniania wody. Również w Polsce coraz częściej dąży się do stosowania procesu adsorpcji. W technologii uzdatniania wody węgle aktywne można stosować w warunkach statycznych lub dynamicznych. Węgiel pylisty najczęściej łączy się z procesem koagulacji, a granulowany stanowi wypełnienie filtrów pospiesznych.

Projektowanie filtrów sorpcyjnych jest bardzo trudne i złożone, a informacje na ten temat są wciąż niewystarczające. Najodpowiedniejszym rozwiązaniem byłoby każdorazowe wykonywanie badań pilotowych w warunkach dynamicznych na szeregu węglach. Ponieważ badania te są bardzo pracochłonne i kosztowne, dlatego też szereg norm i przepisów proponuje dokonywać oceny węgla granulowanego w warunkach statycznych w oparciu o różne testy [1—4]. Dla tak wytypowanych węgli dalsze badania prowadzi się w warunkach dynamicznych. Wydaje się, że najwłaściwszym rozwiązaniem jest prowadzenie badań porównawczych adsorpcji statycznej i dynamicznej, które pozwolą przewidzieć zachowanie się węgla w warunkach przepływu w oparciu o badania statyczne, a także przyczynią się do prawidłowego zaprojektowania filtrów sorpcyjnych. Celem niniejszej pracy było przedstawienie złożonych zagadnień adsorpcji dynamicznej oraz dokonanie oceny przydatności węgla granulowanego różnych firm do usuwania mikro-zanieczyszczeń z wody. W badaniach przeprowadzono różne testy służące do określenia właściwości fizycznych i adsorpcyjnych węgla oraz porównano adsorpcję statyczną z adsorpcją dynamiczną. W pierwszym etapie dokonano charakterystyki węgla wyznaczając: strukturę porowatą węgla, powierzchnię właściwą, zawartość popiołu, nasiąkliwość wodą, uziarnienie, gęstość nasypową a także wytrzymałość mechaniczną węgla na ścieranie i kruszenie. Zdolność adsorpcyjną węgla aktywnych wyznaczono stosując substancje wskaźnikowe: fenol, indol, jod, fenazon, błękit metylenowy, laury-

losiarczan sodowy i melas w warunkach statycznych oraz detergent i błękit metylenowy w warunkach dynamicznych. Węgiel oceniano według wskaźnika FJBDM, FINAD i normy AWWA, a ponadto dokonano również analizy wielu czynników wpływających na proces adsorpcji oraz wskazano kierunki dalszych badań.

### Zakres badań

Badaniami objęto węgle aktywne produkowane przez Zakłady Elektrod Węglowych w Raciborzu i Hajnowskie Przedsiębiorstwo Suchej Destylacji Drewna w Hajnowce oraz węgle firmy Chemviron (RFN) i Norit (Holandia, Austria). Węgłe te posiadają zróżnicowane właściwości fizykochemiczne, które mają istotny wpływ na ich pojemność adsorpcyjną i na sposób rozwiązania procesu adsorpcji dynamicznej. Większość badanych węgli uzyskano w warunkach technicznych i aktywowano w różnym stopniu parą wodną. Adsorbenty te są zróżnicowane pod względem wielkości ziarn, z których część jest kształtowana przez młeczenie i przesiewanie (tzw. węgle łamane) lub wytłaczanie w postaci cylindrycznej (węgle formowane). Dla celów porównawczych przyjęto także węgle otrzymane w warunkach laboratoryjnych i półtechnicznych oraz adsorbenty aktywowane chemicznie. Charakterystykę badanych węgli przedstawiono w tabeli 1. Wszystkie węgle przeznaczone do badań rozdrabniano, przesiewano przez sito, suszono do stałej masy i ważono. Adsorpcję statyczną prowadzono na węglach o uziarnieniu poniżej 0,075 mm, zgodnie z wymaganiami normowymi. Do adsorpcji dynamicznej przyjęto trzy frakcje uziarnienia: 0,6—0,8, 0,8—1,02 i 1,02 do 1,2 mm.

Badania rozpoczęto od dokonania oceny węgla aktywnych w warunkach statycznych. Pojemność adsorpcyjną węgla wyznaczono dla dwóch grup substancji wskaźnikowych. Dla substancji występujących w wodzie jako zanieczyszczenia, tj. fenolu (0,1 g/m<sup>3</sup>), laurylosiarczanu sodowego (1 g/m<sup>3</sup>) oraz indolu (0,6 g/m<sup>3</sup>) wyznaczono izotermy adsorpcji Freundlicha. Drugą grupę substancji wskaźnikowych stanowiły: jod 0,2 n, fenazon 0,4‰, błękit metylenowy 0,12 i 2 ‰ oraz melas 2,6‰, które nie występują w wodzie jako zanieczyszczenia. Ocenę adsorbentów dla tej grupy wskaźników przeprowadzono w oparciu o stałą dawkę węgla. Badania procesu adsorpcji statycznej przeprowadzono zgodnie z metodyką wskaźnika FJBDM podanego w normach [5—9], normy AWWA [4] i wskaźnika FINAD [10], a uzyskane wyniki zestawiono w tabeli 2.

Tabela 1

## CHARAKTERYSTYKA WĘGLI AKTYWNYCH

Rodzaj węgla	Sortyment węgla	Surowiec wyjściowy	Metoda aktywacji	Skala produkcji	Producent	Cena węgla tys. zł/t
Carbopol Z-3	lamany	w. drzewny	parowa	techniczna	Z.E.W.	ok. 320
Carbopol Z-4	lamany	w. drzewny	parowa	techniczna	w Raciborzu	296
Carbopol Z-3	lamany	w. drzewny	parowa	techniczna		ok. 220
Carbopol Z-4	lamany	w. drzewny	parowa	techniczna		—
Carbopol WS	lamany	w. kamienny	parowa	techniczna		ok. 130
ARZ-1	formowany	w. kamienny	parowa	półtechniczna		ok. 400
ARZ-2	formowany	w. kamienny	parowa	półtechniczna		ok. 400
TS	formowany	torf	chemiczna	półtechniczna		—
Mch	formowany	w. drzewny	chemiczna	laboratoryjna		—
A-1	formowany	w. kamienny	parowa	techniczna	H.P.S.D.D.	ok. 420
A-2	formowany	w. kamienny	parowa	techniczna	w Hajnówce	ok. 420
AG	formowany	w. kamienny	parowa	techniczna		421
AHD	formowany	w. kamienny	parowa	techniczna		ok. 600
N	formowany	w. kamienny	parowa	techniczna		527
F-100	lamany	w. kamienny	parowa	techniczna	Chemviron RFN	—
F-300	lamany	w. kamienny	parowa	techniczna		—
ROW-08	formowany	torf	parowa	techniczna	Norit Holandia	3,0 tys. dol./t
PKST	lamany	w. brunatny	parowa	techniczna		1,6 tys. dol./t
RDK-4	formowany	torf	parowa	techniczna		3,3 tys. dol./t
SA	lamany	w. kamienny	parowa	techniczna	Austria	—

Następnie wyznaczono strukturę porowatą i powierzchnię właściwą węgla aktywnych. Objętość porów o promieniach kapilar od poniżej 1,5 do 10 nm oraz powierzchnię właściwą węgla określono za pomocą metody dynamicznej adsorpcji i desorpcji par benzenu na porozymetrze sorpcyjnym DHL-3 [11]. Pory o większych promieniach wyznaczono metodą wtłaczania rtęci pod ciśnieniem do badanej próbki węgla na porozymetrze firmy Carbo Erba. Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 3.

Dalszy etap badań obejmował dokonanie oceny węgla aktywnych do adsorpcji detergentu i błękitu metylenowego w warunkach dynamicznych. Proces sorpcji dynamicznej prowadzono w kolumnach filtracyjnych o średnicy 29 mm, przyjmując w oparciu o proponowane we Francji [12] warunki oceny węgla aktywnych: wysokość złoża 6 cm, uziarnienie węgla 0,6—

—1,2 mm i prędkość filtracji 6 m/h. Kolumny napełniono badanym węglem aktywnym o objętości około 40 cm<sup>3</sup>, składającym się z trzech frakcji ziaren, z których każda stanowiła 1/3 objętości złoża. Przed użyciem węgla do badań zalewano je wodą destylowaną i odpowietrzano w układzie próżniowym w ciągu jednej godziny. Proces adsorpcji prowadzono do momentu całkowitego wyczerpania pojemności adsorpcyjnej złoża, przepuszczając roztwór o stężeniu 1 g/m<sup>3</sup> laurylosiarczanu sodowego (LSS) oraz 0,12<sup>0</sup>/0 roztwór błękitu metylenowego. W zależności od gatunku węgla przez kolumny filtracyjne przepuszczano 300—1500 dm<sup>3</sup> roztworu detergentu, a w przypadku błękitu metylenowego 6—23 dm<sup>3</sup>. Stężenie LSS i błękitu metylenowego w filtracie oznaczano metodą kolorymetryczną zgodnie z normami [7 8]. W ostatnim etapie badań wyznaczono zawartość popiołu (substancji mineralnych) w węglu

Tabela 2

## ZESTAWIENIE ZDOLNOŚCI ADSORPCYJNYCH WĘGLI DLA SUBSTANCJI WZORCOWYCH WSKAŹNIKA FJBDM, FINAD I NORMY AWWA

## Zdolność adsorpcyjna węgla

Rodzaj węgla	Zdolność adsorpcyjna węgla											
	FJBDM					FINAD					AWWA	
	F	J	B	D	M	F	I	N	A	D	I	B
mg	mg/g	cm <sup>3</sup>	mg	T- <sup>0</sup> /0	g	g	g	g	g	g	mg/g	mg/g
Z-3	25,3	743	12	24,4	28,1	0,0253	74,3	0,0137	15,4	0,0218	711	143
Z-4	32,5	539	5	52,3	14,3	0,0325	53,9	0,0289	5,7	0,0501	455	71
Z-5	41,6	321	6	52,6	11,3	0,0416	32,1	0,0271	6,2	0,0506	396	90
Z-6	1113,9	321	3	52,3	11,3	0,1139	32,1	0,0645	2,9	0,0503	275	57
WS	60,1	428	3	78,0	10,0	0,0601	42,5	0,0630	3,8	0,0711	337	40
ARZ-1	38,8	798	21	18,6	29,7	0,0388	79,8	0,0236	22,8	0,0162	727	139
ARZ-2	31,4	870	20	14,7	9,5	0,0314	87,0	0,0168	52,4	0,0103	786	92
TS	100,3	959	20	18,6	29,6	0,1003	95,9	0,0295	21,0	0,0152	855	171
Mch	157,9	1279	29	10,4	19,1	0,1579	127,9	0,0288	30,2	0,0093	1198	168
A-1	26,5	676	7	34,9	11,5	0,0265	67,6	0,0197	10,5	0,0302	641	51
A-2	30,2	784	12	24,9	30,2	0,0302	78,4	0,0143	17,4	0,0216	733	96
AG	29,0	883	22	29,6	31,1	0,0296	88,3	0,0152	22,8	0,0270	822	170
AHD	51,4	1101	34	9,0	63,2	0,0514	110,1	0,0119	27,9	0,0087	1054	339
N	36,0	974	29	9,2	58,6	0,0368	97,4	0,0124	24,6	0,0089	939	207
F-100	30,7	877	17	23,9	15,7	0,0307	87,7	0,0184	22,4	0,0239	832	85
F-300	25,9	1022	28	10,6	36,9	0,0259	102,2	0,0130	26,3	0,0102	979	211
ROW-08	36,7	1046	30	14,2	50,4	0,0367	104,6	0,0107	25,5	0,0131	910	212
PKST	31,5	685	12	24,6	25,9	0,0315	68,5	0,0166	12,3	0,0213	642	140
RKD-4	11,5	1846	18	31,7	11,6	0,0115	104,6	0,0085	27,0	0,0281	1031	86
SA	41,6	1124	26	9,0	45,8	0,0416	113,4	0,0117	28,2	0,0062	1124	248

Tabela 3  
STRUKTURA POROWATA I POWIERZCHNIA WŁAŚCIWA  
WĘGLI AKTYWNYCH

Rodzaj węgla	Promienie porów r, nm						Całkowita obj. porów cm <sup>3</sup> /g	Całkowita pow. właściwa m <sup>2</sup> /g
	mikropory <1,5	mezopory 1,5—190	makropory 190—7500	mikropory <1,5	mezopory 1,5—190	makropory 190—7500		
	Objętość porów, cm <sup>3</sup> /g							
Z-3	0,185	0,327	0,843	399,3	224,4	2,1	1,355	625,8
Z-4	0,143	0,306	0,381	298,7	111,5	2,1	1,830	625,8
Z-5	0,133	0,264	0,592	276,5	54,0	1,4	0,989	331,9
Z-6	0,113	0,259	0,575	217,4	99,2	1,2	0,947	317,8
WS	0,126	0,201	0,183	268,2	34,8	0,4	0,510	303,4
ARZ-1	0,258	0,184	0,308	590,0	70,0	0,7	0,750	660,7
ARZ-2	0,240	0,132	0,211	558,8	77,9	0,3	0,583	637,0
TS	0,323	0,516	0,387	683,9	313,9	1,0	1,226	998,8
Mch	0,576	0,232	0,445	1301,6	101,1	0,6	1,253	1403,3
A-1	0,185	0,114	0,251	417,9	65,0	0,4	0,550	483,0
A-2	0,212	0,172	0,301	472,2	116,1	0,6	0,685	588,9
AG	0,234	0,372	0,492	517,2	169,1	0,8	1,098	687,7
AHD	0,357	0,416	0,350	810,1	190,1	0,7	1,123	1001,6
N	0,284	0,393	0,418	634,0	173,3	0,7	1,095	808,0
F-100	0,270	0,149	0,133	629,1	59,8	0,6	0,552	689,5
F-300	0,313	0,298	0,276	713,3	129,6	1,1	0,887	844,0
ROW-08	0,288	0,387	0,407	619,8	202,0	1,0	1,082	822,8
PKST	0,195	0,298	0,567	411,0	139,7	1,5	1,060	552,2
RKD-4	0,320	0,097	0,416	757,5	61,0	1,2	0,835	819,7
SA	0,354	0,312	0,136	816,1	123,6	0,6	0,802	940,3

metodą spalania [13] oraz nasiąkliwość wodną, odporność węgla na ścieranie i kruszenie, a także gęstość nasypową, zgodnie z normą [14]. Wyniki tych badań przedstawiono w tabeli 4.

## Dyskusja wyników

Przeprowadzone badania wykazały dużą złożoność zagadnień adsorpcji, której przebieg zależy od rodzaju i stężenia zanieczyszczeń, właściwości adsorbentów, warunków prowadzenia procesu oraz współzależności między adsorpcją a pozostałymi procesami technologicznymi. Różnorodność występujących układów nie pozwoliła dotychczas na wypracowanie optymalnych rozwiązań stosowania granulowanych węgli aktywnych. Sytuację komplikuje brak wskaźników, na podstawie których można bez konieczności każdorazowego wykonywania prób modelowych przewidzieć przydatność poszczególnych węgli aktywnych dla konkretnych celów technologii oczyszczania wody. Ponieważ prowadzenie badań w układach dynamicznych na wielu węglach i w zmiennych warunkach, w celu ustalenia parametrów pracy filtrów jest bardzo pracochłonne, dlatego też proponuje się następujący sposób postępowania:

— dokonanie analizy fizykochemicznej uzdatnianej wody z określeniem stężenia i rodzaju zanieczyszczeń oraz dobór optymalnej technologii uzdatniania poprzedzającej adsorpcję,

— określenie na podstawie różnych testów ogólnych właściwości fizykochemicznych węgla takich jak: zawartość popiołu, nasiąkliwość wodna, charakterystyka uziarnienia, gęstość nasypowa, struktura porowata i powierzchnia właściwa,

— przeprowadzenie oceny zdolności adsorpcyjnej z użyciem węgla aktywnych w warunkach

statycznych, z wykorzystaniem substancji wskaźnikowych reprezentujących różne grupy zanieczyszczeń,

— wyznaczenie izoterm adsorpcji węgla aktywnych w warunkach statycznych dla zanieczyszczeń występujących w uzdatnianej wodzie,

— przeprowadzenie wstępnej selekcji węgla pod względem właściwości filtracyjnych i adsorpcyjnych na podstawie dokonanych badań wstępnych,

— prowadzenie dalszych badań adsorpcji dynamicznej, od skali laboratoryjnej do półtechnicznej włącznie, na uzdatnianej wodzie celem ustalenia parametrów pracy filtrów sorpcyjnych.

Wobec dużej różnorodności zjawisk wynikających z właściwości węgla, zmiennych układów zanieczyszczeń i różnych warunków pracy filtrów sorpcyjnych, w celu zminimalizowania badań dynamicznych konieczne jest szukanie korelacji między sorpcją statyczną i dynamiczną. Już samo porównanie adsorpcji statycznej dla węgla granulowanego z adsorpcją dynamiczną budzi wiele kontrowersji, gdyż przebieg tych procesów jest zupełnie odmienny. Węgle pyliste dodaje się do wody w postaci pulpy, gdzie w krótkim czasie ustala się równowaga sorpcyjna pomiędzy węglem a usuwaną substancją. Stosowane w praktyce czasy sorpcji statycznej zapewniają zbliżenie do równowagi adsorpcyjnej węgla i efektywne ich wykorzystanie. Stąd też, w tym przypadku nie muszą być spełnione optymalne warunki dyfuzji zanieczyszczeń do ziarn węgla. W przeciwieństwie do powyższego, adsorpcja na filtrze zachodzi w warunkach dynamicznych, gdzie występuje działanie efektu kolumnowego, a przepływ wody przez warstwę węgla jest krótki. W tym przypadku muszą być stworzone warunki do szybkiej adsorpcji oraz dobrej dyfuzji zanieczyszczeń.

Tabela 4  
CHARAKTERYSTYKA WYBRANYCH WŁAŚCIWOŚCI  
WĘGLI AKTYWNYCH

Rodzaj węgla	Uziarnie- nie	Nasiąkli- wość wodna	Popiół	Wytrzyma- łość mecha- niczna	Ścieral- ność	Gęstość nasykowa
	mm	cm <sup>3</sup> /g	%	%	%	g/dm <sup>3</sup>
Z-3	1-3	1,96	8,7	99,0	2,0	220
Z-4	1-3	0,86	2,8	98,5	0,9	319
Z-5	1-3	1,08	4,9	98,5	1,4	360
Z-6	1-3	1,34	3,6	98,5	1,5	408
WS	1-3	0,39	5,7	99,2	1,4	640
ARZ-1	φ1,0	0,71	37,6	26,8	9,0	530
ARZ-2	φ1,5	0,47	16,5	97,3	1,3	650
TS	φ1,2	0,88	6,4	94,1	0,3	410
Mch	φ0,7	0,81	0,4	98,6	0,9	310
A-1	φ1,0	0,48	12,8	98,1	0,5	530
A-2	φ1,5	0,53	16,0	94,8	2,0	540
AG	φ1,5	0,80	19,6	96,7	0,9	520
AHD	φ1,5	0,86	22,8	94,0	0,2	430
N	φ3,6	0,89	17,9	99,5	1,7	440
F-100	0,6-2,5	0,44	5,1	91,5	0,3	670
F-300	0,6-2,5	0,70	9,8	90,0	2,0	550
ROW-08	φ0,8	0,74	4,9	94,5	0,9	400
PKST	1-3	0,87	9,3	96,0	1,3	270
RKD-4	φ2,8	0,66	7,0	97,9	1,6	470
SA	0,8-1,2	0,57	6,1	92,0	0,5	500

Różnice w przebiegu procesów adsorpcji statycznej i dynamicznej nie wyczerpują problemów i wątpliwości związanych z dobozem i stosowaniem kolumn sorpcyjnych. Proponowane metody oceny węgla granulowanego w warunkach statycznych, dzięki rozdrobnieniu węgla, są szybkie i mało pracochłonne. Pozwalają one jednak jedynie na selekcję złych węgli, bowiem uzyskanych wyników w warunkach statycznych nie da się bezpośrednio przenieść na układ przepływowy. Również badania w warunkach dynamicznych na konkretnej wodzie nie będą miarodajne dla wszystkich układów.

W tej sytuacji należy stosować badania modelowe w różnych układach oraz ich weryfikację. Słusznie więc niektórzy autorzy proponują do wstępnej oceny węgla granulowanego wskaźnik FINAD [10], wyznaczony w warunkach statycznych, zaś dalsze badania proponują prowadzić również na substancjach modelowych w warunkach dynamicznych według wskaźnika ABI [12]. Tak testowane węgle badane są następnie na wodzie rzeczywistej, początkowo w skali laboratoryjnej, później półtechnicznej w układach pilotowych, wyznaczając parametry pracy filtrów. Natomiast w celu zabezpieczenia kolumn sorpcyjnych przed nagłym wzrostem zanieczyszczeń proponuje się stosować okresowo węgle pyliste.

Dokonana ocena węgla granulowanego w warunkach statycznych (tabela 2) w oparciu o wskaźniki FJBDM, FINAD i normy AWWA wskazuje na duże zróżnicowanie pojemności adsorpcyjnych. Uzyskane wyniki wskazują, że węgle polskie nie są gorsze od węgla renomowanych firm zagranicznych i pozwalają na ustalenie kolejności w klasyfikacji adsorpcji badanych substancji wzorcowych. Trudno jest natomiast porównywać wielkości liczbowe uzyskane różnymi metodami, nawet w odniesieniu do tej samej substancji, gdyż każdy przepis proponuje odmienne warunki oznaczeń i odmienne sposoby podawania wyników. Należy podkreślić, że tak przeprowadzone badania są wystarczające do wyboru węgla pylistych. Dawki węgla dla fenolu, detergentów i indolu mogą służyć jako wielkości orientacyjne, zbliżone do występujących w praktyce. Dawki te należy zweryfikować na uzdatnianej wodzie. Dla węgla granulowanego badania testowe stanowią pierwszy etap selekcji.

Wyznaczone wielkości wskaźników FJBDM oraz FINAD lepiej obrazują przydatność węgla w dziesięciostopniowej umownej skali wymiarowania [1, 10], podanych w klasach od 0 do 9, gdzie im większe liczby, tym lepszy węgiel. Wskaźniki te mają postać liczby pięciocyfrowej, w której każda cyfra wyraża względną zdolność adsorpcyjną węgla wobec odpowiedniej substancji modelowej, reprezentującej określoną grupę zanieczyszczeń. W ten sposób uzyskuje się informację, czy określony węgiel adsorbuje w przeważającej mierze zanieczyszczenia jednego rodzaju, czy też wykazuje pewną uniwersalność, polegającą na wyrównanej zdolności adsorpcyjnej wielu substancji o od-

miennych właściwościach. Pozwala to na dokonanie wyboru węgla do usuwania określonych grup zanieczyszczeń o różnym charakterze chemicznym, strukturze i wielkości cząstek. Porównanie oceny węgla według wskaźnika FJBDM i FINAD wskazuje na różnice w tych klasyfikacjach. Jest to oczywiste, ponieważ zakresy wartości klas wskaźnika FJBDM [19] zostały opracowane dla polskich norm i reprezentatywnego zbioru węgla, natomiast zakresy wskaźnika FINAD [18] dla warunków francuskich. Z uwagi na zbieżność metody oceny, najbardziej zbliżone są wartości klas dla fenolu i jodu. Również porównywalne są klasy węgla pomiędzy błękitem metylowym a fenazonem. Indol ma zaniżone klasy, a detergent zbyt wysokie jak na warunki polskie. W tej sytuacji w dalszym omówieniu ograniczono się do wskaźnika FJBDM. Jak widać tylko nieliczne węgle posiadają wyrównane zdolności adsorbowania różnych zanieczyszczeń, znaczna większość posiada właściwości adsorbowania selektywnego. Najlepszymi węglami do usuwania różnych zanieczyszczeń są F-300 (87686), SA (58987), ROW-08 (677778) i N (67789) o wysokich i wyrównanych wartościach klas wskaźnika FJBDM. Duża zdolność adsorpcyjna tych węgla wynika z dużej objętości porów i właściwego rozkładu struktury porowatej (tabela 3).

Posiadają one około 0,3 cm<sup>3</sup>/g mikroporów, 0,3—0,4 cm<sup>3</sup>/g mezoporów oraz odpowiednią ilość makroporów, które spełniają rolę kanałów transportujących cząsteczki zanieczyszczeń. Węgiel AHD (38889) o największej ilości mikroporów 0,36 cm<sup>3</sup>/g i mezoporów 0,4 cm<sup>3</sup>/g, zachowuje się najlepiej wobec wszystkich zanieczyszczeń z wyjątkiem fenoli, co wynika z wpływu grup funkcyjnych i kształtu porów. Również węgle aktywne chemicznie Mch (09782) i TS (06454) mimo bardzo wysokiej zawartości mikro- i mezoporów, słabo adsorbują fenole. Stąd wniosek, że węgle aktywowanych chemicznie nie należy stosować do adsorpcji silnie spolaryzowanych cząsteczek zanieczyszczeń. Na uwagę zasługują węgle ARZ-1 (54554) o średnich lecz wyrównanych właściwościach adsorpcyjnych i węgle ARZ-2 (75470).

Znaczna część węgla charakteryzuje się zwiększoną zdolnością adsorbowania małych cząsteczek fenolu, a większe zanieczyszczenia adsorbują w sposób wyrównany, np. Z-3 (84244), AG (75524), bądź selektywny Z-4 (71001). Klasycznym przykładem wpływu struktury porowatej (także potrzeby jej właściwego rozkładu) na usuwanie określonych zanieczyszczeń są węgle RKD-4 (97420) i F-100 (75341), których zdolności adsorpcyjne maleją w miarę wzrostu cząsteczek zanieczyszczeń. Duża ilość mikroporów około 0,3 cm<sup>3</sup>/g nie jest w pełni wykorzystana przy adsorpcji większych zanieczyszczeń z uwagi na niewystarczającą ilość mezo- i makroporów. Najgorsze spośród badanych węgla WS (20000) i Z-6 (00000) są nieprzydatne do adsorpcji zanieczyszczeń z wody. Porównanie zdolności adsorpcyjnej węgla z całkowitą objętością porów (tabela 2, 3) nie wy-

kazuje korelacji, ponieważ duża ilość kanałów transportowych, zwłaszcza mikroporów, nie wpływa istotnie na zdolność adsorpcyjną węgla. Każdy rodzaj surowca daje charakterystyczny rozkład struktury porowatej, decyduje o kształcie porów, których wpływ na adsorpcję jest znaczny. Rodzaj aktywacji wpływa w głównej mierze na charakter chemiczny powierzchni węgla i często selektywną adsorpcję. Węgłe aktywne chemicznie TS i Mch bardzo słabo adsorbują na przykład silnie spolaryzowane cząsteczki fenolu, chociaż mają dużo mikro- i mezoporów. Porównanie pojemności adsorpcyjnej węgla z powierzchnią właściwą także nie musi wykazywać korelacji, ponieważ w adsorpcji nie bierze udziału całkowita powierzchnia właściwa, tylko taka jej część, która ze względów geometrycznych jest dostępna dla pewnych zanieczyszczeń. Dlatego też dokonywanie wyboru węgla na podstawie całkowitej wielkości powierzchni właściwej jest ryzykowne i wymaga dużej znajomości zagadnień adsorpcji.

Rozwiązując zagadnienia adsorpcji dynamicznej należy także wziąć pod uwagę wpływ popiołu, nasiąkliwości wodnej, wytrzymałości mechanicznej, gęstości nasypowej i uziarnienia węgla. Popiół zawarty w węglach stanowi nieużyteczną w adsorpcji masę zanieczyszczeń mineralnych, zwiększa zanieczyszczenie i alkalizność wody, utrudnia układanie się warstw złoża, sprzyja wytrącaniu się węglanów z wody na węglu, co zmniejsza jego zwilżalność. Wypłukiwanie popiołu z węgla, a tym samym zmiana jego odczynu, zmienia zdolność adsorbowania niektórych zanieczyszczeń nawet do 30% [15]. Zgodnie z doświadczeniami francuskimi [16] zawartość popiołu w węglu nie powinna przekraczać 10%. Jak widać (tabela 4) warunek ten spełniają wszystkie węgle zagraniczne. Najlepsze węgle polskie zawierają znaczną ilość popiołu, nawet do 37,6%.

Kolejnym parametrem, mało dotychczas dostrzegalnym jest nasiąkliwość wodna, która dla badanych węgla wynosi od 0,4 do 2 cm<sup>3</sup>/g. Istotne są również wytrzymałość mechaniczna, ścieralność i gęstość nasypowa, które wpływają na koszty procesu. Małe straty węgla zwiększają krotność jego użycia i obniżają koszty procesu adsorpcji. Węgłe o dobrej wytrzymałości mechanicznej tracą podczas regeneracji od 2 do 5% swojej masy, a węgle miękkie — do 20% i więcej. Dla węgla o masie nasypowej poniżej 350 g/dm<sup>3</sup> regeneracja jest nieopłacalna. Jako przykład można podać węgiel PKST o masie nasypowej 270 g/dm<sup>3</sup>, którego straty podczas regeneracji wynoszą około 25%. Nieopłacalna jest również regeneracja polskich węgla z surowców roślinnych (Carbopol) Z, Mch oraz przeaktywowanego węgla ARZ-1, których straty są znaczne.

Ostatnim czynnikiem, któremu poświęca się zbyt mało uwagi, jest uziarnienie węgla i kształt ziaren. Stwierdzono, że zmniejszenie uziarnienia zwiększa szybkość adsorpcji, zmniejsza wysokość złoża i skraca czas przepływu wody. Równocześnie zwiększa szybkość zatykania się złoża oraz ekspansję i zużycie

wody podczas płukania. Duża różnorodność uziarnienia powoduje zbliżenie czoła adsorpcji do teoretycznego przebiegu i zwiększenie stopnia wykorzystania złoża. Dlatego dla filtrów sorpcyjnych należy prowadzić analizę granulometryczną złoża, wyznaczając średnicę miarodajną, przeciętną i współczynnik równomierności uziarnienia. Optymalny przedział uziarnienia dla filtrów typowo sorpcyjnych wynosi 0,6—1 mm, natomiast dla filtrów mechaniczno-sorpcyjnych od 0,9 do około 1,5 mm, a współczynnik równomierności złoża 1,6—1,8 [16]. Istotny jest również kształt ziaren. Węgłe formowane dają mniejsze opory filtracji i mniejszą możliwość zróżnicowania złoża niż węgle łamane. Wymagania te zostały dotychczas uwzględnione przez producentów węgla aktywnych w Polsce.

## Wnioski

1. Przeprowadzone badania wskazały na dużą złożoność zagadnień adsorpcji statycznej i dynamicznej oraz potwierdziły celowość porównywania tych dwóch procesów. Stwierdzono przydatność wielu węgla do wybiórczej lub wyrównanej adsorpcji z wody zanieczyszczeń o zróżnicowanych wielkościach cząsteczek.
2. Zdolność adsorpcyjna węgla zależy od struktury porowatej, głównie od ilości mikro- i mezoporów, kształtu porów i głębokości ich wykształcenia oraz od charakteru chemicznego powierzchni węgla. Niezbędne jest także określenie ilości makroporów, które spełniają rolę kanałów transportujących cząsteczki zanieczyszczeń i wpływają na szybkość dyfuzji. W procesie adsorpcji dynamicznej obserwuje się większy wpływ makroporów na zwiększenie pojemności adsorpcyjnej węgla. Wielkość struktury porowatej należy zawsze rozpatrywać w zależności od rodzaju surowca i metody aktywacji. W wyborze węgla należy uwzględnić, oprócz pojemności adsorpcyjnej, także zawartość popiołu, nasiąkliwość wodną, ścieralność i wytrzymałość mechaniczną, gęstość nasypową, uziarnienie oraz możliwość regeneracji.

## LITERATURA

1. A. GROSSMAN, J. PAPROWICZ: Ocena przydatności krajowych węgla aktywnych do usuwania zanieczyszczeń organicznych w procesie uzdatniania wody. Mat. I Sem. „Węgiel aktywny”, Zakopane 1980.
2. Proces design manual for carbon adsorption. ES EPA Technology Transfer, USA, 1973.
3. J. S. HATTSON, P. W. KENNEDY: Evaluation criteria for granular activated carbons. JWPCP, 1971, 11, p. 2210—2217.
4. AWWA B 604—74: AWWA Standard for granular activated carbon.
5. J. PAPROWICZ, K. SKOCZKOWSKI, E. WAŁĘGA: Oznaczenie liczby fenolowej węgla aktywnych. PN-82/C-97555.06.
6. J. PAPROWICZ, E. WAŁĘGA: Oznaczenie liczby jodowej węgla aktywnych. PN-83/C-97555.07.
7. E. WAŁĘGA, B. WOLNIK, J. PAPROWICZ: Oznaczenie liczby metylenowej węgla aktywnych. PN-81/C-97555.03.
8. J. PAPROWICZ, E. WAŁĘGA: Oznaczenie liczby detergentowej węgla aktywnych. PN-83/C-97555.07.

9. T. WIERZBICKI, J. PĄPROWICZ: Oznaczanie liczby miligramowej węgla aktywnych. PN-83/C-97555.05.
10. C. GOMELLA: Critères de choix d'un charbon actif pour le traitement des eaux. TSM-l'Eau, 1970, 10, p. 383—388.
11. Z. DĘBOWSKI, K. HOŁOWIECKI: Zastosowanie dynamicznej metody do wyznaczania rozdziału objętości porów w węglach aktywnych. KSG, 1970, 11, s. 336—340.
12. C. GOMELLA, J. P. BELLE, J. AUVRAY: Tests de choix d'un charbon actif en grains pour le traitement des eaux. TSM-l'Eau. 1975, 12, s. 523—535.
13. T. WIERZBICKI, J. PĄPROWICZ: Oznaczanie zawartości popiołu węgla aktywnych. PN-84/C-97555.08.
14. M. LELEWSKI: Węgiel aktywny formowany. PN-74/C-97554.
15. T. WIERZBICKI, J. PĄPROWICZ: Wpływ zobojętniania i zakwaszania węgla aktywnych z surowców roślinnych stosowanych w uzdatnianiu wody na zmianę ich właściwości fizykochemicznych. Mat. II Sem. „Węgiel aktywny”, Kraków-Janowice, 1983, s. 38—48.
16. F. FIESSINGER, Y. RICHARD: La technologie du traitement des eaux potables par la charbon actif kranule. TSM-l'Eau, 1975, 7, p. 271—283.

## J. Paprowicz

### ESTIMATING THE APPLICABILITY OF GAC TO WATER TREATMENT

*Effective water treatment calls for an adequate choice of GAC. For this purpose, GAC manufactured by various firms in Europe was tested for adsorbing capacity under different conditions, which have a substantial effect on the design of the technolo-*

*gical system to be used. The tests were run under static conditions for a number of model substances (FJBDM, FINAD, and AWWA standard) differing in concentration, chemical composition, particle structure and particle size. Estimated were the following GAC properties: grain size distribution, ash content, adsorbability, crushing strength, abrasive strength, bulk density, porosity and available surface area, in order to determine the applicability of each GAC type to adsorption.*