

Marek M. Sozański
Anna Jankowska
Elżbieta Broniek

OCENA STRUKTURY POROWATEJ I POWIERZCHNI WŁAŚCIWEJ OSADÓW POKOAGULACYJNYCH

Kłaczkos osadu pokoagulacyjnego charakteryzują się między innymi: dużą powierzchnią właściwą, istnieniem sił elektrycznych i molekularnych, nietrwałą, nie uporządkowaną i luźną strukturą oraz znacznym powinowactwem do cząstek wody. Właściwości te determinują i wyjaśniają z jednej strony wysoką efektywność koagulacji jako procesu oczyszczania i odnowy wody, a z drugiej strony duże trudności w odwadnianiu powstających osadów pokoagulacyjnych. Znaczenie powierzchni właściwej i struktury kłaczków, jako kryterium prognozującego szereg istotnych właściwości technologicznych zawieszin i osadów pokoagulacyjnych, jest przyczyną podjęcia powyższego tematu.

Badania właściwości sorpcyjnych osadu

W pracy proponuje się identyfikację struktury porowatej osadów pokoagulacyjnych metodą sorpcyjną, stosowaną standardowo w technice materiałów porowatych [1]. Zasada metody polega na wyznaczeniu i interpretacji izoterm sorpcji, z których można obliczyć rozkład objętości i powierzchni porów.

Przetransponowanie metod sorpcyjnych do badań osadów pokoagulacyjnych wydaje się możliwe ze względu na właściwości struktury osadów oraz jest zgodne z przeznaczeniem wyników takich badań. Natomiast metody geometryczne oparte na analizie składu granulometrycznego, jak i metody badania przenikalności oparte na pomiarze oporu przepływu przez warstwę osadu, nie spełniają tych wymogów. Metodyka sorpcyjna badań struktury i powierzchni właściwej osadu znacznie różni się mechanizmem zjawisk od zjawisk zachodzących na kłaczkach w procesie koagulowania domieszek wody. Do pomiarów sorpcji powierzchnię badanych próbek oczyszcza się poprzez ich osuszenie i odgazowanie pod próżnią. Może to budzić pewne zastrzeżenia, ponieważ osady pokoagulacyjne pracują w rzeczywistości zawsze w stanie uwodnionym. Fakt ten zdaniem autorów nie ma jednak wpływu na dokładność, jednoznaczność i obiektywność proponowanej metody, a jedynie zmienia charakter otrzymywanych wyników pomiarów nadając im cechy parametrów pośrednio opisujących badane właściwości uwodnionego osadu. Należy rów-

nież podkreślić, iż pomimo znaczenia procesu koagulacji w uzdatnianiu i odnowie wody, metodyka badań właściwości sorpcyjnych kłaczków osadu jest nadal zagadnieniem otwartym. Najwięcej problemów dyskusyjnych występuje właśnie podczas interpretacji badań sorpcji na kłaczkach koagulantów hydrolizujących. Zagadnienie to jest bardzo złożone ponieważ występują tu takie jednostkowe procesy jak:

- wzrost wielkości kłaczków od hydrokompleksów poprzez frakcje koloidalne, mikroskopowe do makroskopowych,
- związany z tym proces okluzji zanieczyszczeń,
- adsorpcja, desorpcja i wymiana jonowa pomiędzy powierzchnią kłaczków a roztworem wody.

Procesy te powoli dochodzą do równowagi, co wynika z dynamicznego charakteru flokulacji. Jest sprawą dyskusyjną jaki procent uzdatniania w koagulacji i w odniesieniu do jakich zanieczyszczeń przypisać należy działaniu typowej sorpcji, wymianie jonowej, współstrącaniu koordynacyjnemu i okluzji. Procesy te występują równocześnie i w różnym stopniu, zależnie od wielu czynników (dyspersja kłaczków, skład wody, warunki mieszania i inne). Ograniczona wytrzymałość struktury kłaczków powoduje, że proces desorpcji przy zwiększonej turbulencji mieszania nakładać się będzie z efektami rozbijania kłaczków. Badanie efektów oczyszczania na wytworzonych kłaczkach jest już zupełnie innym zagadnieniem w stosunku do poprzednio opisanego. W tym bowiem przypadku pomija się to wszystko, co dzieje się w fazie frakcji koloidalnej i podkoloidalnej. A właśnie w tych fazach mikrokłaczkos mają najwięcej dostępnych miejsc aktywnych.

Przedstawione uwagi wskazują, że efekty oczyszczania wody w procesie koagulacji są funkcją wielu procesów jednostkowych (w tym także adsorpcji) nie zawsze we właściwy sposób uwzględnionych w interpretacji badań. Wyjaśnienie roli i znaczenia któregośkolwiek z procesów jednostkowych wymaga wykluczenia zmienności pozostałych, co jest praktycznie bardzo trudne. To wszystko wyjaśnia dotychczasowy brak jednoznacznej metody pomiaru rzeczywistych właściwości sorpcyjnych kłaczków osadu pokoagulacyjnego, a także w pełni uzasadnia możliwość braku podobieństwa mechanizmu zjawisk proponowanej metody badań struktury osadu i jego powierzchni właściwej do zjawisk sorpcji zachodzącej podczas koagulacji na kłaczkach w stanie uwodnionym.

Dr inż. M. M. Sozański: Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław.

Dr inż. A. Jankowska, dr E. Broniek: Instytut Chemii i Technologii Nafty i Węgla Politechniki Wrocławskiej, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław.

Charakterystyka struktury porowatej osadów pokoagulacyjnych

Badania prowadzone na materiałach porowatych, w tym także na osadach pokoagulacyjnych [2], pozwoliły stwierdzić w nich obecność trzech zasadniczych typów porów [3]:

- makropory — o promieniach powyżej 100 nm
- mezopory — o promieniach między 100 i 1,5 nm
- mikropory — o promieniach poniżej 1,5 nm.

Podział ten nie jest dowolny, lecz wynika z odmiennego mechanizmu sorpcji w każdej z tych kategorii porów. Szczegółowy opis teorii sorpcji można znaleźć w opracowaniach monograficznych [1, 4, 5].

Makropory, ze względu na swoje wymiary w procesie sorpcji, spełniają rolę arterii transportowych dla dyfundujących do wnętrza ziaren cząsteczek adsorbentu.

Mezopory, nazywane także porami przejściowymi, zapełniają się adsorbentem zgodnie z teorią kondensacji kapilarnej, wg której promień zapełnianych kapilar jest funkcją ciśnienia względnego adsorbentu [4].

Mikropory charakteryzują się tym, że ich efektywne promienie są porównywalne z wymiarami adsorbowanych cząsteczek. Energia adsorpcji jest tu znacznie większa niż w mezoporach, a adsorpcja przebiega zgodnie z mechanizmem teorii objętościowego zapełnienia opisaną przez Dubinina [3].

Wyniki badań i ich interpretacja

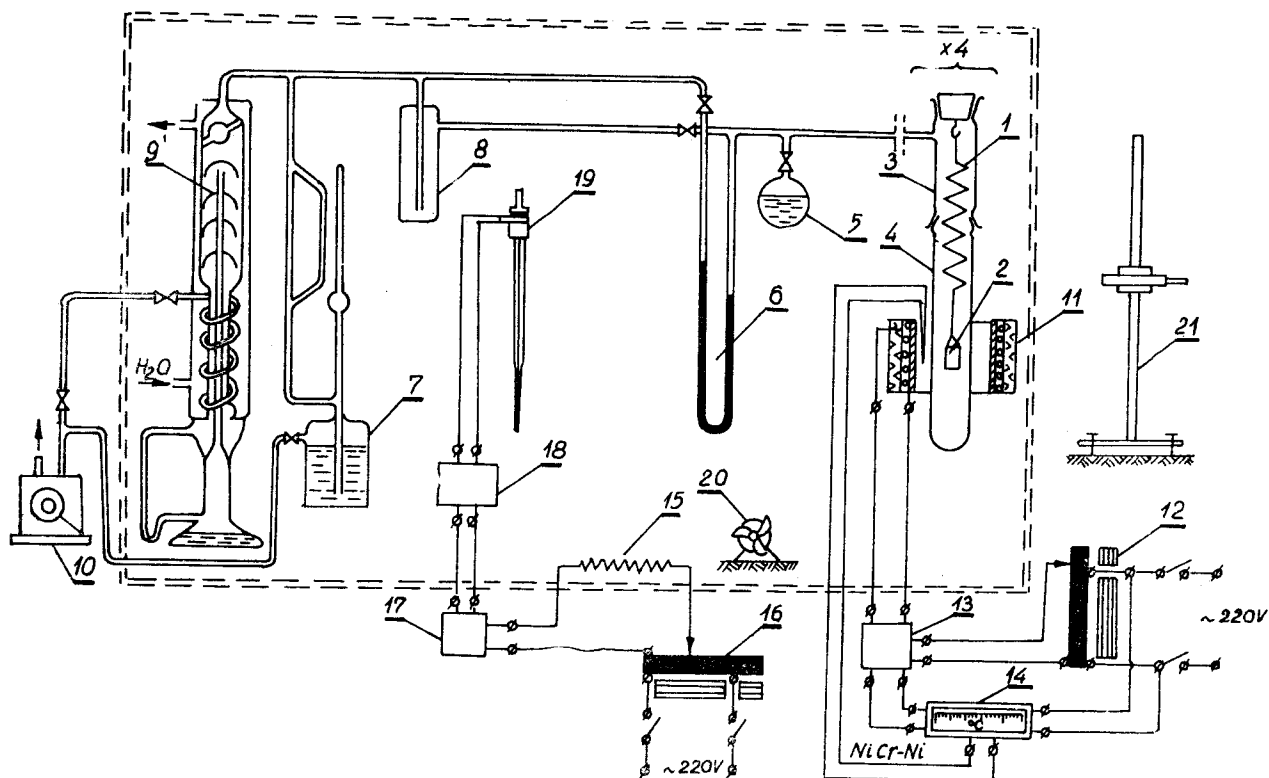
Do pomiarów izoterm sorpcji posłużono się wysokopróżniową aparaturą sorpcyjną, której schemat przedstawiono na rysunku 1. Ilość zadsorbowaną mierzy się na podstawie wydłużenia, uprzednio wycechowanych, spiral kwarcowych (wagi Mc Baina-Bakra).

Osady pokoagulacyjne pobrano z 11 większych zakładów uzdatniania wody na terenie Polski i oznaczono je odpowiednio symbolami:

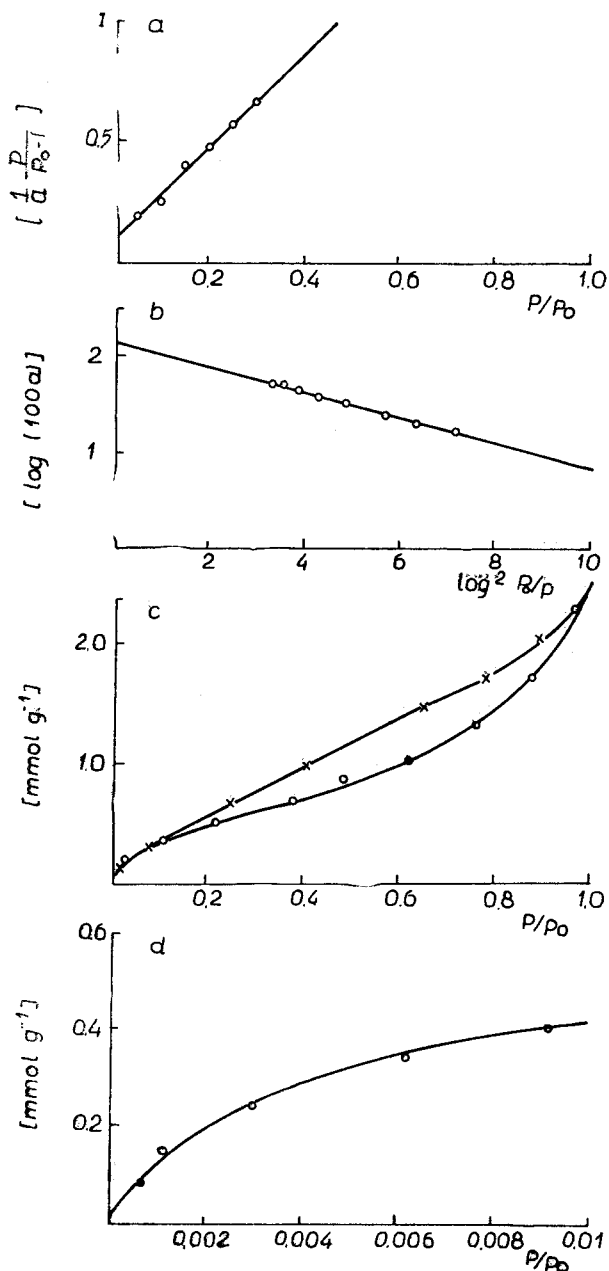
- Wrocław Na Grobli — WG
- Mokry Dwór — WD
- Mosina — M
- Tomaszów Mazowiecki
- popłuczyny — TM_1
- osady pobrane w rocznym odstępie czasu — TM_2, TM_3
- Goczałkowice — G
- Rzeszów — R
- Szczecin — S
- Kraków Dłubnia — KD
- Rudawa — KR

Przebadano także osad z oczyszczalni ścieków przemysłowych z zakładu „Rokita” w Brzegu Dolnym, oznaczony symbolem BD. Na próbkach osadów przeprowadzono sorpcję dwutlenku węgla i benzenu w temp. 298 K. Przykładowy przebieg izoterm przedstawiono na rysunku 2.

Z izoterm sorpcji dwutlenku węgla i benzenu, w zakresie ciśnień względnych p/p_0 , poniżej 0,1 obliczono odpowiednio objętość ultramikroporów, tzn. mikroporów dostępnych dla cząste-



Rys. 1 Schemat aparatury sorpcyjnej (1 — sprężyna kwarcowa, 2 — próbka, 3, 4 — rury szklane, 5 — adsorbent, 6 — manometr próżniowy, 7 — manometr McLeoda, 8 — wymrażarka, 9 — pompa dyfuzyjna rtęciowa, 10 — pompa olejowa, 11÷14 — kontrolowany system ogrzewania próbek, 15÷20 — system do termostatyzacji przestrzeni sorpcyjnej)



Rys. 2. Izotermy sorpcji na osadzie (WG): a) sorpcja dwutlenku węgla w temp. 298 K, b) sorpcja benzenu w temp. 298 K, c) izoterma sorpcji dwutlenku węgla w układzie współrzędnych Dubinina [3], d) izoterma sorpcji benzenu w układzie współrzędnych BET [9]

czek CO_2 , a niedostępnych dla benzenu (V_{ult}) i mikroporów dostępnych dla benzenu (V_{mik}) posługując się równaniem Dubinina [3] w postaci:

$$\log a = \log a_0 - D \log^2 (p_0/p) \quad (1)$$

gdzie:

a — ilość zaadsorbowana przy danym ciśnieniu p , mmol/g

p_0 — prężność pary nasyconej ($p_{\text{CO}_2} = 48235$ mmHg, $p_{\text{C}_6\text{H}_6} = 95,2$ mmHg w temp. 298 K),

a_0 — w przypadku sorpcji dwutlenku węgla jest to ilość mmol/g zaadsorbowana w warstwie monomolekularnej na powierzchni ultra- i mikroporów [6]; w przypadku sorpcji benzenu jest to ilość mmol/g benzenu zaadsorbowanych objętościowo w mikroporach.

W dalszych obliczeniach przyjęto wielkości cząsteczek dwutlenku węgla i benzenu jako równe $0,185 \text{ nm}^2$ i $0,436 \text{ nm}^2$, a gęstość adsorbatów odpowiednio $1,038 \text{ g/cm}^3$ i $0,875 \text{ g/cm}^3$, analogicznie jak przy sorpcjach na materiałach węglowych [7]. Z sorpcji dwutlenku węgla obliczono powierzchnię ultramikroporów (S_{ult}), a z wartości V_{mik} obliczono powierzchnię mikroporów dostępnych dla benzenu. Rozkład objętości i powierzchni mezoporów obliczono z gałęzi desorpcji benzenu w zakresie ciśnień względnych p/p_0 od 0,16 do 0,98, zgodnie z metodyką opisaną w literaturze [8], posługując się elektroniczną techniką obliczeniową. Obliczono objętości i powierzchnię mezoporów w przedziałach: 1,5–3 nm, 3–30 nm i 30–100 nm. Całkowitą objętość (V) i powierzchnię S ultra-, mikro-, i mezoporów obliczono przez zsumowanie.

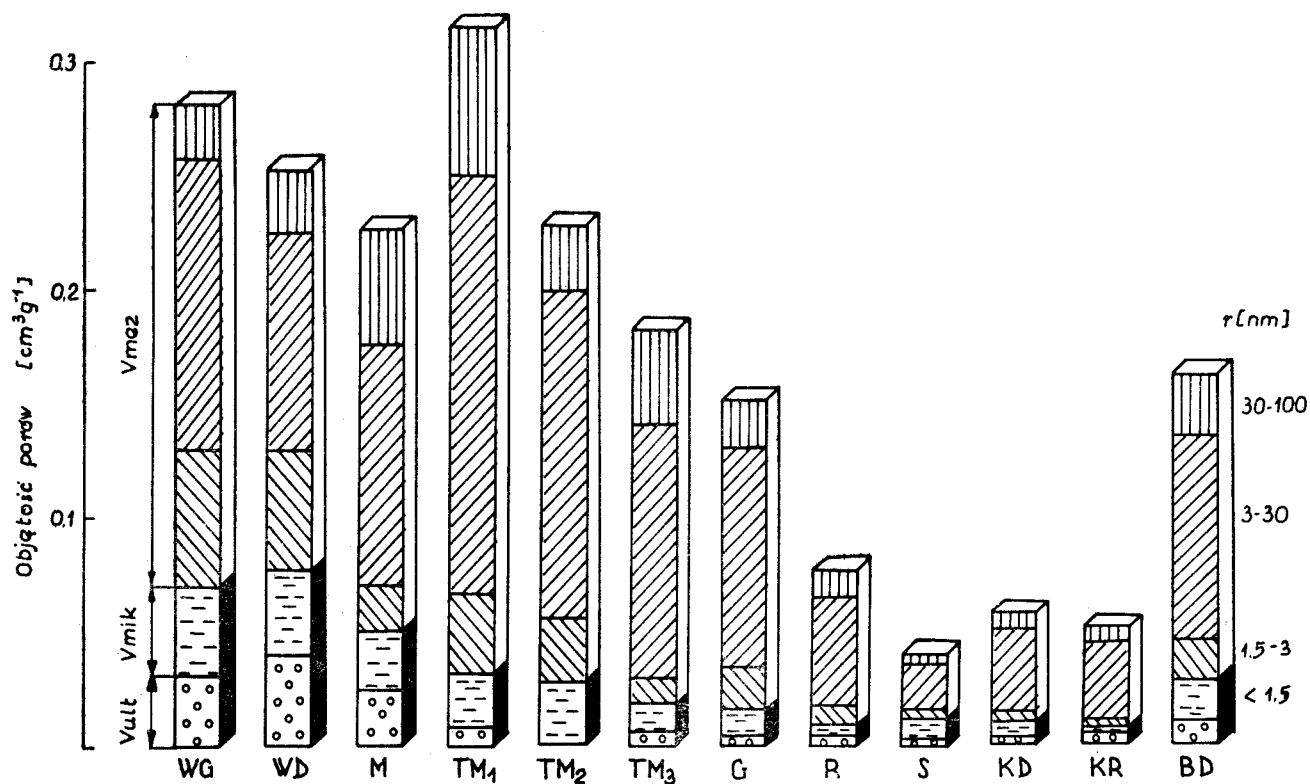
Dla poszczególnych próbek wyznaczono także powierzchnię właściwą obliczaną metodą BET (S_{BET}) [9], uważaną w technice sorbentów za parametr standardowy [5]. Wyznaczone parametry struktury porowatej zamieszczono w tabelach 1 i 2 oraz na rysunkach 3 i 4.

Tabela 1
ROZKŁAD OBJĘTOŚCI PORÓW W SUCHYCH OSADACH
POKOAGULACYJNYCH

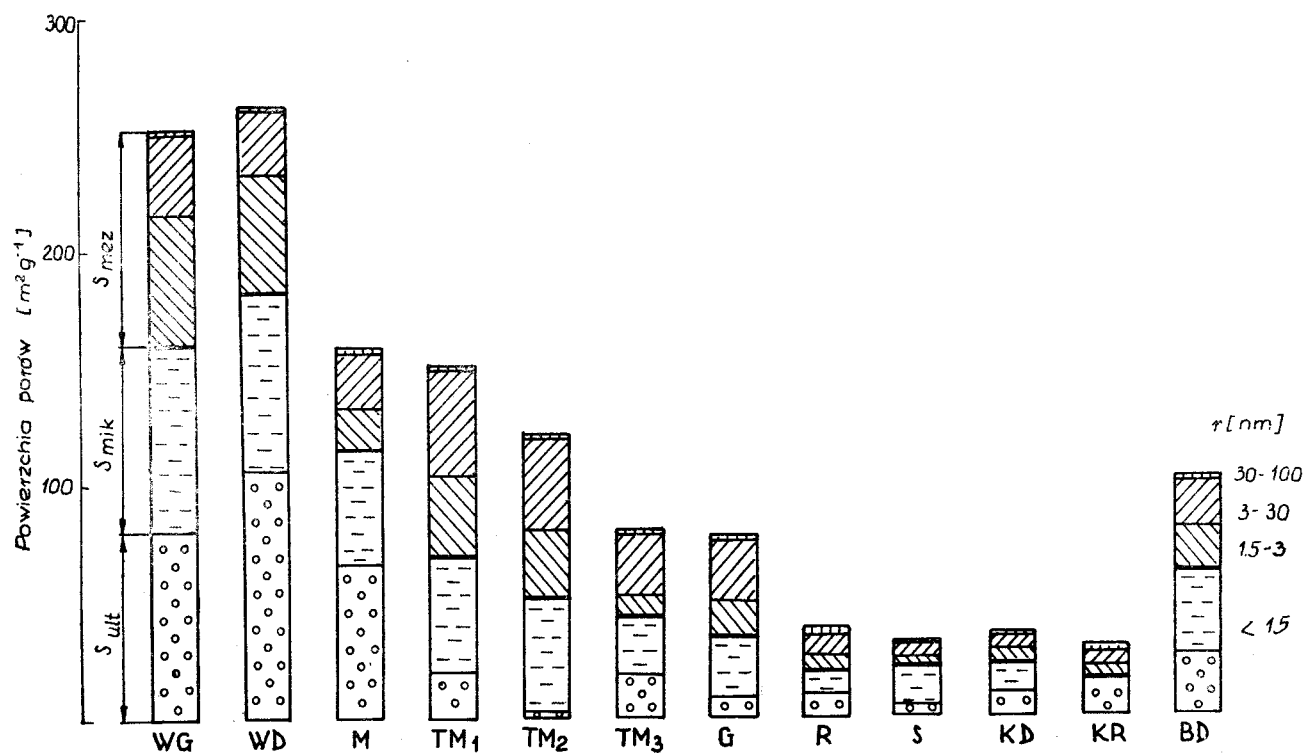
Symbol próbki	Objętość porów [cm^3/g]					Sumaryczna objętość porów V
	Ultramikropory	Mikropory	Mezopory			
	V_{ult}	V_{mik}	$V_{1,5-3}$	V_{3-30}	V_{30-100}	
WG	0,031	0,039	0,060	0,125	0,026	0,281
WD	0,040	0,038	0,053	0,093	0,028	0,252
M	0,025	0,025	0,019	0,107	0,050	0,226
TM ₁	0,008	0,024	0,037	0,182	0,065	0,316
TM ₂	0,001	0,025	0,030	0,143	0,029	0,228
TM ₃	0,007	0,012	0,011	0,111	0,040	0,181
G	0,003	0,013	0,019	0,096	0,021	0,152
R	0,004	0,004	0,008	0,050	0,011	0,077
S	0,002	0,009	0,002	0,021	0,004	0,038
KD	0,004	0,006	0,004	0,036	0,007	0,057
KR	0,005	0,002	0,004	0,032	0,007	0,050
BD	0,010	0,017	0,021	0,087	0,027	0,162

Tabela 2
ROZKŁAD POWIERZCHNI PORÓW W SUCHYCH OSADACH
POKOAGULACYJNYCH

Symbol próbki	Powierzchnia porów [m^2/g]					Sumaryczna powierzchnia S	S_{BET}
	Ultramikropory	Mikropory	Mezopory				
	S_{ult}	S_{mik}	$S_{1,5-3}$	S_{3-30}	S_{30-100}		
WG	81,4	78,0	56,7	36,5	0,8	253,4	131
WD	105,1	76,0	50,7	28,6	1,0	261,4	122
M	65,7	50,0	17,2	23,8	1,5	158,2	59
TM ₁	21,0	48,6	33,6	45,1	2,0	150,3	93
TM ₂	2,6	49,8	27,6	39,1	0,9	120,0	63
TM ₃	18,4	24,6	9,9	26,1	1,3	80,3	50
G	7,9	26,4	17,0	25,1	0,7	77,8	60
R	10,5	8,3	7,5	12,2	0,3	38,8	31
S	5,3	18,7	2,2	5,5	0,1	31,8	24
KD	10,5	11,4	3,7	8,7	0,2	34,5	23
KR	13,1	3,7	4,4	7,2	0,2	28,6	22
BD	26,3	34,0	19,3	22,5	0,8	102,9	47



Rys. 3 Rozkład objętości porów w osadach pokoagulacyjnych



Rys. 4 Rozkład powierzchni porów w osadach pokoagulacyjnych

Podsumowanie

Analizując parametry struktury kapilarnej badanych osadów stwierdzono, że można podzielić je na dwie grupy:

a) Osady charakteryzujące się rozwiniętą strukturą porowatą. Są to osady z zakładów wodociagowych we Wrocławiu, Mosinie i Tomaszowie Mazowieckim. Objętości porów sięgają w nich od 0,15 do 0,3 cm³/g, a powierzchnie od 80 do 260 m²/g. W objętości porów główny udział przypada na mezopory (ok. 70%), a o rozwinięciu powierzchni decydują głównie ultra- i mikropory ze względu na swoje wymiary. Obserwowana największa objętość porów ($V=0,316$ cm³/g) w próbce popłuczyn z Tomaszowa Mazowieckiego (TM₁) jest zgodna z technologicznym procesem uzdatniania wody. Kluczki, które dopływają na tym etapie zawierają mniej zawiesin.

b) Osady o zdecydowanie niższych wartościach objętości i powierzchni porów. Są to osady z zakładów wodociagowych w Szczecinie, Rzeszowie i Krakowie. Sumaryczna objętość porów dochodzi najwyżej do 0,08 cm³/g, a powierzchnia nie przekracza 30 m²/g.

Ogólnie stwierdzono, że osady z bardziej rozwiniętą porowatością zawierają w swym składzie do 40% tlenku glinowego, podczas gdy w pozostałych jego ilość wynosi poniżej 10%. Osad pobrany z oczyszczalni ścieków przemysłowych w zakładzie „Rokita” w Brzegu Dolnym (BD) w porównaniu do pozostałych charakteryzuje się średnio rozwiniętą strukturą porowatą.

W poprzednich badaniach autorów [2] stwierdzono także korelację pomiędzy wybranymi parametrami struktury osadów a ich składem fizykochemicznym i właściwościami reologicznymi. Obecne wyniki potwierdzają istnienie tych korelacji, wskazując tym samym na przy-

datność proponowanej metodyki badań struktury osadów do opisu ich właściwości technologicznych. Wydaje się jednak celowe rozszerzenie badań struktury porowatej o zakres makroporów z wykorzystaniem metod mikroskopowych i porozymetrii rtęciowej, spodziewając się jednak pewnych trudności ze względu na małą wytrzymałość mechaniczną osadów. Wyniki pracy wskazują na celowość stosowania podstawowych metod badania zjawisk powierzchniowych w osadach obok technologicznych badań procesu ich odwadniania. Uwzględnienie struktury osadów w interpretacji efektów odwadniania osadów i uzdatniania wody pozwoli na lepsze poznanie mechanizmu tych zjawisk.

LITERATURA

1. H. JANKOWSKA, A. ŚWIĄTKOWSKI, J. CHOMA: Węgiel aktywny, WNT, Warszawa 1985.
2. A. BALDYGA-JANKOWSKA, M. M. SOZAŃSKI: The investigation of the structure alum-coagulation sludge by adsorption method. Environm. Prot. Eng., 3, 115, 1977.
3. M. M. DUBININ: The potential theory of adsorption of gases and vapours for adsorbents with energetically nonuniform surfaces. Chem. Rev. 60, 235, 1960.
4. D. M. YOUNG A. D. CROWELL: Fizyczna adsorpcja gazów. PWN, Warszawa 1968.
5. J. OŚCIK: Adsorpcja. PWN, Warszawa 1979.
6. H. MARSH, T. SIEMIENIEWSKA: Adsorption of carbon dioxide on carbonized antracite. Interpretation by Dubinin Theory. Fuel, 46, 441, 1967.
7. T. SIEMIENIEWSKA, K. TOMKÓW, A. JANKOWSKA, M. JASIENKO: Influence of the oxygen content of low-rank coals on the development of porosity during carbonization. Fuel, 64, 481, 1985.
8. A. KORTA: Studium sorpcji substancji polarnych i niepolarnych z par i z roztworów wodnych na sorbentach węglowych. Zeszyty Naukowe AGH, nr 13, Kraków 1967.
9. S. BRUNAUER, P. H. EMMETT, E. TELLER: Adsorption of gases in multimolecular layers. J. Am. Soc. 60, 309, 1938.

M. M. Sozański, A. Jankowska, E. Broniek

ESTIMATING THE POROUS STRUCTURE AND AVAILABLE SURFACE AREA OF PRECIPITATION SLUDGES

The paper gives some major parameters which describe the porous structure of precipitation sludges produced by the waterworks of Poland. Sorption iso-

therms for carbon dioxide and benzene are determined by gravimetry, using a high-vacuum apparatus. Experimental data sets have led to the following findings: pore volume and surface area are far more developed in sludges with a high aluminium oxide content (~40%) than in those with a low aluminium oxide content ($\leq 10\%$). The results of the study substantiate the possibility of using the sorption method for the investigation of surface phenomena in precipitation sludge.