

Zygmunt Dębowski

Sorpcyjne oczyszczanie wody na węglu aktywnym

Adsorpcja cząsteczek substancji organicznych z roztworów wodnych na węglu aktywnym jest możliwa tylko wtedy, gdy energia oddziaływania wody z cząsteczkami substancji organicznych jest mniejsza od energii oddziaływania pomiędzy cząsteczkami substancji organicznych (znajdujących się w roztworze wodnym) a powierzchnią węgla. Z kolei wzajemne oddziaływanie cząsteczek wody z cząsteczkami substancji organicznych zależy od struktury wody i jej zmian zachodzących podczas rozpuszczania w niej substancji organicznych oraz wraz ze zmianą jej temperatury.

Rozpuszczanie związków organicznych w wodzie ma bardzo skomplikowany charakter z uwagi na niejednorodną strukturę wody. Część cząsteczek wody tworzy bowiem kryształy, podobne do występujących w lodzie. Ich gęstość w temperaturze pokojowej wynosi $0,91 \text{ g/cm}^3$. Obok tej struktury występuje inna, mniej uporządkowana, lecz o większej gęstości wynoszącej $1,08 \text{ g/cm}^3$. W temperaturze około $50 \text{ }^\circ\text{C}$ obie struktury są w równowadze w stosunku masowym 1:1.

Wewnątrz kryształów wody znajdują się puste przestrzenie o wymiarach porównywalnych z wymiarami cząsteczek organicznych o niewielkiej masie cząsteczkowej. W tych pustych przestrzeniach mogą gromadzić się pojedyncze cząsteczki wody lub cząsteczki rozpuszczonych związków organicznych. Ich energetyczne oddziaływanie z cząsteczkami wody, stanowiącymi budulec kryształów, jest inne niż cząsteczek, które z cząsteczkami wody tworzą hydraty. Wynika z tego, że ta sama substancja organiczna rozpuszczona w wodzie ma różne powinowactwo do powierzchni węgla, zależnie od tego czy jej cząsteczki znajdują się w pustych przestrzeniach kryształów, czy też pomiędzy nimi w postaci hydratów.

Adsorpcja substancji organicznych zależy w istotny sposób od ich rozpuszczalności w wodzie i zmian tej rozpuszczalności wraz ze zmianą temperatury wody. Im związek organiczny słabiej rozpuszcza się w wodzie, tym łatwiej jest adsorbowany na powierzchni węgla. Z kolei wraz ze wzrostem temperatury zmniejsza się lepkość roztworu i w wyniku tego dyfuzja cząsteczek substancji rozpuszczonych do miejsc adsorpcji w porach węgla aktywnego jest większa, przez co wzrasta kinetyka adsorpcji.

Jeśli w wodzie znajduje się tylko jedna substancja rozpuszczona, to usunięcie jej z roztworu metodą adsorpcyjną jest stosunkowo proste. Zagadnienie bardzo się komplikuje, gdy tych substancji jest więcej i przy tym mają różne wartości swobodnej energii adsorpcji. Wówczas następuje wypieranie z powierzchni węgla substancji wcześniej zaadsorbowanych przez cząsteczki o

większej swobodnej energii adsorpcji. Przy ustalonych parametrach przepływu roztworu przez złożę węgla aktywnego efektywność oczyszczania wody zależy od wartości swobodnej energii adsorpcji substancji znajdującej się w roztworze. Im jest ona większa tym efekt ten jest większy, a zużycie węgla aktywnego na jednostkę oczyszczonej wody jest mniejsze.

Wielkość swobodnej energii adsorpcji związków organicznych zależy od ich budowy chemicznej i związanego z nią charakteru rozpuszczalności w wodzie. Według wartości swobodnej energii adsorpcji poszczególne grupy związków organicznych uszeregowane są następująco:

glikole < alkohole < ketony < estry < aminy alifatyczne < < niezdysojowane kwasy < pochodne benzenu i naftalenu

przy czym wartości swobodnej energii adsorpcji związków organicznych są w przybliżeniu o rząd wielkości większe niż wody. Jedynie proste alkohole alifatyczne, dobrze rozpuszczalne w wodzie, mają wartość swobodnej energii adsorpcji około pięciokrotnie większą od wody. W przypadku, gdy związki organiczne występują w roztworze w postaci zdysocjowanego elektrolitu (np. fenole), wówczas aby mogły być zaadsorbowane na węglu aktywnym muszą być przeprowadzone do postaci niezdysojowanej (np. poprzez zmianę pH).

Dobór węgla aktywnego

Przy doborze węgla aktywnego do oczyszczania wody należy kierować się dwoma podstawowymi jego cechami, tj. pojemnością adsorpcyjną wobec określonych związków organicznych oraz przebiegiem kinetyki adsorpcji tych związków wewnątrz ziarenek lub granulek węgla. Wielkość pojemności adsorpcyjnej wskazuje jaka ilość substancji organicznych, odniesiona do jednostki masy lub objętości, jest adsorbowana w stanie równowagi adsorpcyjnej, w zależności od założonego (dopuszczalnego) stężenia pozostałego w wodzie oczyszczonej.

W przypadku węgla ziarnowego ważnym wskaźnikiem jest również ich skład granulometryczny, ma on bowiem wpływ na wielkość oporów złoża oraz równomierność przepływu strumienia wody. Najczęściej do oczyszczania wody używa się węgla aktywnych o uziarnieniu $0,5+3,0 \text{ mm}$. Wymaga się aby ziarn o wymiarach powyżej $3,0 \text{ mm}$ i poniżej $0,5 \text{ mm}$ nie było więcej niż 5 % każdego z nich. Ponadto współczynnik niejednorodności uziarnienia (d_{60}/d_{10}) nie powinien być większy niż 1,5. Przy zachowaniu powyższych wartości złożę węglowe układa się w kolumnie równomiernie, a opory przepływu są stabilne.

Dalszym ważnym wskaźnikiem technicznym ziarnowych i granulowanych węgli aktywnych jest wytrzymałość mechaniczna na rozkruszanie i ścieranie. Jakkolwiek wskaźniki te nie mają bezpośredniego wpływu na właściwości adsorpcyjne węgla aktywnego, to jednak wpływają istotnie na straty podczas płukania złoża oraz jego termicznej regeneracji.

Przy doborze węgla aktywnego należy także zwrócić uwagę na pH wyciągu wodnego. Jest to szczególnie ważne, gdy w wodzie znajdują się kationy metali ciężkich, które przy podwyższonym pH przechodzą w nierozpuszczalne wodorotlenki, np. $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_3$ itp. Wytrącone w porach węgla aktywnego wodorotlenki zapełniają ich objętość, przez co pojemność adsorpcyjna węgla nie może być w pełni wykorzystana. Ponadto wodorotlenki te stwarzają duże trudności podczas termicznej regeneracji zużytego węgla.

Podane w tabeli 1 parametry technicznych węgli aktywnych wyznaczone zostały metodami zgodnie z PN-90/C-97554 oraz PN-82/C-97555.

Tabela 1. Charakterystyka wybranych węgli aktywnych

Wskaźnik	Jedn.	Symbol węgla aktywnego			
		WAZ	ZB 1-3	SAR-1	WD ekstra
Gęstość nasypowa	g/dm ³	508	449	484	476
Nasiąkliwość wodna	cm ³ /g	0,71	0,75	0,7	0,85
Wytrzymałość mechaniczna	%	98,2	93,0	96,0	95,7
Zawartość popiołu	%	14,8	21,7	5,98	22,31
pH wyciągu wodnego	—	10,5	11,1	9,7	10,7
Właściwości adsorpcyjne wobec:					
– błękitu metylenowego	mg/g	78	50	132	156
– jodu	mg/g	634	533	1.078	967

Czasy ochronnego działania warstwy węgla wobec błękitu metylenowego, jodu i laurylosulfonianu sodu wyznaczone metodami opracowanymi w Głównym Instytucie Górnictwa [1]. W metodach tych, przy ustalonych warunkach przepływu, wysokości złoża węglowego i stężeniu substancji testujących, wyznacza się czas do przebiccia złoża do stężenia w odpływie $C_1=0,1 C_0$.

Tabela 2. Klasyfikacja węgli aktywnych pod względem przydatności do oczyszczania wody

Substancja testująca	Czas ochronnego działania warstwy		
	Węgiel bardzo dobry	Węgiel średniej jakości	Węgiel niskiej jakości
Błękit metylenowy	> 250	120+250	<120
Jod	> 90	70+90	<70
Laurylosulfonian sodu	> 180	100+180	<100

Warunki pomiarów:

- wysokość warstwy węgla — 25 cm,
- stężenie C_0 :
 - błękit metylenowy — 120 g/m³
 - jod — 5 g/m³
 - laurylosulfonian sodu — 100 g/m³
- liniowa prędkość przepływu:
 - błękit metylenowy — 6 m/h
 - jod — 6 m/h
 - laurylosulfonian sodu — 5 m/h
- stężenie w odpływie — $C_1 = 0,1 C_0$.

Opierając się na obszernych badaniach węgli aktywnych, różniących się strukturą porów i uziarnieniem, przeprowadzono ich klasyfikację pod względem przydatności do oczyszczania wody (tab. 2). Przedstawione w niej kryteria oceny jakości ziarnowych i granulowanych węgli aktywnych należy traktować jako orientacyjne, przydatne do wstępnego ich typowania. Ustalono je bowiem w oparciu o pomiary ze standardowymi substancjami testowymi roztworów jednoskładnikowych. Nie mogą one więc zastąpić pomiarów kolumnowych z konkretną wodą. Węgłe aktywne, których charakterystyka zamieszczona jest w tabeli 1, produkowane są przez wytwórnię krajowe. I tak:

◆ Węgiel o symbolu WAZ produkowany jest w ograniczonej ilości w Hajnowskim Przedsiębiorstwie Suchej Destylacji Drewna w Hajnówce. Jest on produktem ubocznym przy produkcji granulowanego węgla aktywnego. Jego nominalne uziarnienie od 0,75 do 2,0 mm może być zmieniane w zależności od potrzeb. Surowcem do jego produkcji jest węgiel kamienny typu 34.1. Przy silniejszym zaktywowaniu (do nasiąkliwości wodnej około 0,9 cm³/g) może być on zakwalifikowany jako produkt średniej jakości.

◆ Węgiel aktywny o symbolu ZB 1-3 pochodzi z produkcji próbnej. Surowcem do jego produkcji jest węgiel brunatny z KWB "Bełchatów". Planuje się uruchomienie produkcji tego wyrobu na dużą skalę, głównie na potrzeby oczyszczania ścieków i ewentualnie do uzdatniania wody pitnej. Będzie to produkt o stosunkowo niskiej cenie rynkowej.

◆ Węgiel aktywny o symbolu SAR-1 produkowany jest w Zakładzie Doświadczalnym Produkcji Węgla Aktywnych w Dąbrowie k.Mrozów. Jest to węgiel o uziarnieniu nominalnym od 0,5 do 2,0 mm, lecz może być produkowany w innym zakresie wymiarów ziaren. Przeznaczony jest on głównie do uzdatniania wody pitnej, lecz może być brany pod uwagę również przy oczyszczaniu najbardziej toksycznych ścieków.

◆ Węgiel aktywny o symbolu WD-ekstra jest produkowany w Hajnowskim Przedsiębiorstwie Suchej Destylacji Drewna w Hajnówce. Jest to węgiel granulowany otrzymywany z węgla kamiennego typu 34.1, przeznaczony do uzdatniania wody pitnej (między innymi w SUW "Dzieckowice"). Zaliczyć go można do adsorbentu o co najmniej średniej jakości. Może być wielokrotnie regenerowany termicznie.

Oferowane przez różne firmy zagraniczne węgle aktywne do oczyszczania wody nie były dotychczas wszechstronnie przebadane, zwłaszcza w dłuższym okresie użytkowania. Najbardziej znane są węgle aktywne firmy NORIT, tj. węgiel ziarnowy o symbolu PK 1-3 i węgiel granulowany o symbolu ROW 08 Supra. Pierwszy węgiel reklamowany jest jako przydatny do oczyszczania ścieków, natomiast drugi do uzdatniania wody pitnej.

Skuteczność oczyszczania wody na złożu węgla aktywnego

Skuteczność usuwania z wody związków organicznych zależy od właściwości fizyczno-chemicznych węgla aktywnego, ilości i jakości zanieczyszczeń oraz parametrów przepływu. Należy przy tym zwrócić uwagę na odpowiednie przygotowanie oczyszczanej wody, polegające na usunięciu zawiesin i emulsji oraz substancji mogących się wytrącić na złożu węgla aktywnego. Osiąga się to zwykle klasycznymi metodami poprzez wstępną filtrację i korektę pH, a następnie przez koagulację i/lub flokulację oraz ponowną filtrację na złożu piaskowym lub rozdrobnionego koksu.

Dobór parametrów przepływu oczyszczanej wody przez złożo węgla aktywnego, tj. prędkości przepływu i czasu kontaktu, zależy od struktury porowatej oraz wymiarów ziarenek lub granulek węgla aktywnego. Parametry te wyznacza się w pomiarach kolumnowych. Na podstawie uzyskanych wyników oblicza się następnie długość strefy wymiany masy i prędkość jej przesuwania się wzdłuż złoża węglowego, jak również efektywność oczyszczania i zużycie węgla aktywnego na jednostkę objętości oczyszczanej wody.

Do obliczania długości strefy wymiany masy L_0 [cm] można posłużyć się równaniem Michaels'a [2]:

$$L_0 = L(\tau_k - \tau_p) / [\tau_k - (1 - \varphi)(\tau_k - \tau_p)] \quad (1)$$

gdzie:

- L – wysokość złoża węgla aktywnego w kolumnie, cm,
- τ_k – czas pojawienia się maksymalnego stężenia substancji organicznej w odpływie z kolumny ($0,95 C_0$), h,
- τ_p – czas przebiegowego stężenia substancji organicznych na złożu węgla aktywnego ($0,1 C_0$), h,
- φ – współczynnik wnikania substancji organicznych (stosunek pola nad krzywą wyjścia do całkowitego pola prostokąta, w którym jest ona wpisana).

Prędkość przesuwania się strefy wymiany masy U [cm/h] oblicza się ze wzoru:

$$U = L_0 / (\tau_k - \tau_p) \quad (2)$$

Efektywność oczyszczania E [m^3/m^3] wynosi:

$$E = V_s / V_w \quad (3)$$

gdzie:

- V_s – objętość oczyszczonej wody, m^3 ,
 - V_w – objętość węgla aktywnego w kolumnie, m^3 ,
- Zużycie węgla aktywnego na jednostkę objętości oczyszczonej wody D_w [kg/m^3] wynosi:

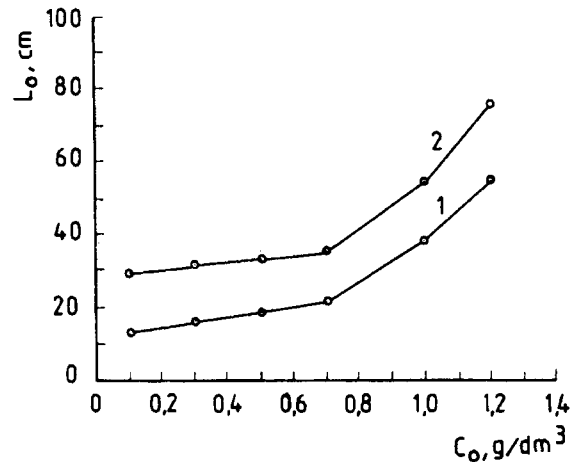
$$D_w = m_w / V_s \quad (4)$$

gdzie:

- m_w – masa węgla aktywnego w kolumnie, g.

Wyniki pomiarów i obliczeń efektywności oczyszczania wody w zależności od porowatości i uziarnienia węgla aktywnego zamieszczone są w tabeli 3. Jako substancja testująca użyty był roztwór błękitu metylenowego o stężeniu $C_0 = 120 \text{ g/m}^3$.

Z rysunku 1 wynika, że przy stosowanych prędkościach przepływu, po przekroczeniu stężenia fenolu $0,7 \text{ g/dm}^3$ i prę-



Rys. 1. Zależność długości strefy wymiany masy (L_0) od stężenia fenolu (C_0) na węglu aktywnym ZB 1-3 (1-przy prędkości przepływu 1 m/h, 2-przy prędkości przepływu 2 m/h)

kości przepływu do 2 m/h, prędkość dyfuzji wewnętrznej fenolu do miejsc adsorpcji na powierzchni porów jest współmierna do prędkości dostarczania tych cząsteczek do powierzchni zewnętrznej ziaren węgla aktywnego. Przy większych stężeniach fenolu w wodzie dyfuzja wewnętrzna nie nadąża za dyfuzją do powierzchni ziarn węglowych, przez co strefa wymiany masy (L_0) znacznie się wydłuża. Wynika z tego, że im większe stężenie fenolu tym prędkość przepływu powinna być mniejsza.

W przypadku zawartości w wodzie detergentu anionoaktywnego (laurylosulfonianu sodu) pomiary wykazały, że w zakresie stężeń $0,05 + 0,5 \text{ g/dm}^3$ i prędkości przepływu 1 m/h strefa wymiany masy zmienia się nieznacznie i wynosi około 38 cm. Znacznie się ona jednak wydłuża przy wzroście prędkości przepływu do 3 m/h i wynosi wówczas około 48 cm.

Wraz ze zwiększeniem długości strefy wymiany masy zwiększa się również prędkość jej przesuwania wzdłuż złoża węglowego, w wyniku czego następuje szybsze jego przebiecie do założonego stężenia w odpływie z kolumny. Zmniejsza się również efektywność oczyszczania wody. Dlatego wskazane jest aby czas kontaktu oczyszczanej wody ze złożem węglowym (stosunek wysokości złoża do liniowej prędkości przepływu) wynosił co najmniej 18 min.

Regeneracja węgla aktywnych

Efektywność procesu oczyszczania wody przy użyciu węgla aktywnego zależy nie tylko od jego pojemności adsorpcyjnej, lecz również od możliwości regeneracji zużytego węgla i krotności jej przeprowadzenia. Regeneracja powinna być tak przeprowadzona, aby objętość oczyszczonej wody przez jednakowe objętości węgla świeżego i zregenerowanego były w przybliżeniu jednakowe.

Znane są różne metody regeneracji zużytego węgla, jak desorpcyjna, ekstrakcyjna, chemiczna, wysokotemperaturowa itp. Wybór metody zależy głównie od charakteru chemicznego zanieczyszczeń wody, przy czym najbardziej efektywna jest regeneracja wysokotemperaturowa. Stosuje się ją powszechnie, pomimo niedogodności wynikających z konieczności wyładunku węgla z adsorbera i ponownego załadunku, często transportu do miejsca regeneracji i z powrotem, a przede wszystkim z dużym zużyciem energii cieplnej i stratami węgla podczas regeneracji.

Tabela 3. Efektywność oczyszczania wody w zależności od porowatości i uziarnienia węgla aktywnego

Całkowita objętość porów cm^3/g	Uziarnienie mm	Czas przebiecia złoża, τ_p min	Masa zaadsorbowanego błękitu metylenowego g/dm^3	Efektywność oczyszczania, E m^3/m^3
0,71	3,1+1,0	150	0,75	50
	2,0+0,75	285	1,43	95
	1,5+0,5	504	2,52	168
0,56	3,0+1,0	120	0,6	40
	2,0+0,75	240	1,2	80
	1,5+0,5	456	2,28	152

Koszty regeneracji wysokotemperaturowej, łącznie z zakupem świeżego węgla na uzupełnienie strat, zazwyczaj nie przekraczają 50 % kosztów zakupu węgla świeżego. Mogą one być jeszcze obniżone, jeśli regenerację przeprowadzać się będzie w miejscu oczyszczania wody.

Parametry regeneracji wysokotemperaturowej zużytego węgla aktywnego zależą głównie od jakości nagromadzonych w jego porach zanieczyszczeń. Ustala się je w badaniach laboratoryjnych, a zwłaszcza końcową temperaturę reaktywacji. Przy przekazywaniu węgla do regeneracji należy odbiorcy tego węgla udzielić wyczerpujących informacji dotyczących pochodzenia węgla aktywnego, surowca z którego był otrzymany i przy jakich parametrach technologicznych. Ponadto należy podać charakter zanieczyszczeń, jakimi obciążony jest węgiel, oraz czy w oczyszczanej wodzie znajdowały się związki metali ciężkich. Znajomość tych danych pozwala na dobranie właściwych warunków regeneracji, aby zregenerowany węgiel miał wymaganą pojemność adsorpcyjną a straty materiałowe były możliwie jak najmniejsze.

Podsumowanie

Sorpcyjne oczyszczanie wody jest bardzo efektywne i skuteczne lecz wymaga spełnienia określonych warunków. Przede wszystkim woda zawierająca rozpuszczone zanieczyszczenia

organiczne powinna być pozbawiona stałych zawiesin i emulsji. Wymagana jest znajomość składu chemicznego zanieczyszczeń oraz ustalenie ilości składników o największej i najmniejszej wartości swobodnej energii adsorpcji.

Przy doborze węgla aktywnego należy się kierować dużą pojemnością adsorpcyjną i korzystną kinetyką adsorpcji wobec zanieczyszczeń reprezentatywnych.

W badaniach kolumnowych należy ustalić dopuszczalną prędkość przepływu oczyszczanej wody przez złożo węglowe oraz wyznaczyć minimalny czas kontaktu wody z węglem. Zużyty w badaniach kolumnowych węgiel aktywny należy poddać regeneracji celem ustalenia parametrów tego procesu, dla uzyskania zadowalającej odtwarzalności jego właściwości użytkowych.

LITERATURA

1. L. SYBIRSKA, K. OLEJNICZAK: Opracowanie metod testowania węgli aktywnych wobec charakterystycznych zanieczyszczeń wody. Dokumentacja GIG, Katowice 1991 (praca nie publikowana).
2. A. D. SMIRNOV: Sorbejonnaja oczistka wody. Izd. Chimija, Leninograd 1982.

ADSORPTION METHODS IN WATER TREATMENT

Granular activated carbons produced in Poland can be used with good effect both for the conditioning of drinking water and for wastewater treatment. When the water to be treated contains pollutants which differ considerably in their affinity for the carbon surface, extensive column testing with selected activated carbon becomes a prerequisite to design an effec-

tive sorption system at the lowest possible investment costs. Exhausted activated carbon should be reused after regeneration. At appropriately determined regenerating parameters, the sorptive capacity of the regenerated carbon will approach that of a brand new item, and the resulting material loss will not exceed 15 %.