

Jolanta Szumielewicz

Wykorzystanie pomiaru absorpcji promieniowania UV do oceny i doboru węgla aktywnych

Firma AQUACOMP stosuje kompleksowy system oceny przydatności węgla aktywnych, na który składają się badania analityczne, fizykochemiczne i biologiczne wód oraz złóż węglowych, a także komputerowa metoda określania czasu efektywnej pracy filtrów węglowych. W proponowanej metodzie możliwe jest również określenie kosztów zastosowania węgla aktywnego.

W niniejszej pracy zaprezentowano metodę doboru i oceny węgla aktywnych opartą na pomiarach absorpcji promieniowania ultrafioletowego.

Absorpcja promieniowania UV

Absorpcja promieniowania UV (absorbancja) jest coraz częściej stosowanym wskaźnikiem do określania sumarycznego stężenia zanieczyszczeń organicznych w wodzie. Prostota i szybkość pomiarów oraz dobra korelacja z ogólnym węglem organicznym decydują o dużej przydatności tej metody do kontroli przebiegu procesów oczyszczania wody, a szczególnie sorpcji na węglu aktywnym. Najlepszą korelację absorbancji w UV z OWO uzyskuje się stosując długość fali w zakresie 250+350 nm. W większości przypadków stosuje się długość fali równą 254 nm i taką wartość stosowano w poniższych badaniach. Zasada oznaczenia jest bardzo prosta, nie wymaga stosowania odczynników i sprowadza się do bezpośredniego pomiaru absorpcji promieniowania UV w danej próbce w odniesieniu do wody pozbawionej zanieczyszczeń organicznych. Dla danego typu wody można wykonać krzywą korelacji pomiędzy absorbancją w UV i OWO. Krzywa ta może służyć do oceny stężenia OWO bez konieczności wykonywania tego oznaczenia na drogiej aparaturze. W omawianych badaniach oznaczenia absorbancji w UV przeprowadzono na spektrofotometrze UV-1202 firmy Shimadzu, który ponadto może być wykorzystany do wykonywania innych oznaczeń w widzialnej części widma.

Metodyka oceny filtrów węglowych

Badania prowadzono na stacjach modelowych dwóch dużych wodociągów – Wodociągu Praskiego (Warszawa), zasilanego infiltracyjną wodą wiślaną oraz Wodociągu Dzieńkowice (Katowice), zasilanego wodą powierzchniową ze zbiornika "Dzieńkowice", do którego jest doprowadzana woda z Soły. W tabeli 1 podano przeciętne wartości podstawowych wskaźników jakości obu wód.

Tabela 1. Średni skład badanych wód

Wskaźnik, jednostka	Wodociąg Praski	Wodociąg Dzieńkowice
Mętność, g/m ³	2	7
Barwa, gPt/m ³	13	18
Utlenialność, gO ₂ /m ³	3,6	4,0
Absorbancja w UV, m ⁻¹	10,20	8,80
Żelazo, gFe/m ³	0,07	0,19
Mangan, gMn/m ³	0,34	0,07
Azot amonowy, gN/m ³	0,14	0,08
Fenole, g/m ³	0,006	0,003
Detergenty, g/m ³	0,025	0,030
Chlorki, gCl ⁻ /m ³	186	29
Substancje rozpuszczone, g/m ³	656	256

W badaniach modelowych stosowano następujące układy technologiczne oczyszczania wody:

– Wodociąg Praski (woda infiltracyjna): ozonowanie wstępne, filtracja pospieszna, ozonowanie pośrednie, sorpcja na węglu aktywnym.

Tabela 2. Charakterystyka badanych węgla aktywnych

Parametr	NORIT	CHEMVIRON	PICABIOL
Materiał	torf	węgiel kamienny	węgiel drzewny
Masa nasypowa, g/dm ³	400	460	304
Skład ziarnowy, %			
pozostałość na sicie:			
2,75 mm	0,1	–	–
2,0 mm	16,9	9,2	0,0
1,5 mm	46,6	45,0	1,0
1,0 mm	35,7	17,8	22,1
0,75 mm	–	24,2	30,1
reszta	1,1	4,4	76,0
Wsp. równomierności	1,2	1,8	1,53
Przeciętna średnica, mm	0,9	1,6	0,72
Wytrzymałość mech., %	97,4	85,2	–
Zawartość popiołu, %	6,7	11,2	4,4
Liczba metylenowa, cm ³	30	230 [@]	–
Liczba jodowa, mg/g	1.013	950	900
Powierzchnia wł., m ² /g	840	1.000 [#]	1.400 [#]
Rozkład objętości kapilar, cm ³ /g			
mikropory <1,5 nm	0,3239	0,28	–
mezopory 1,5+150 nm	0,3196	0,26	–
makropory >150 nm	0,4591	0,20	–
Sumaryczna objętość porów, cm ³ /g	1,1026	0,74	1,1

@ – liczba metylenowa wg standardów Chemviron Carbon

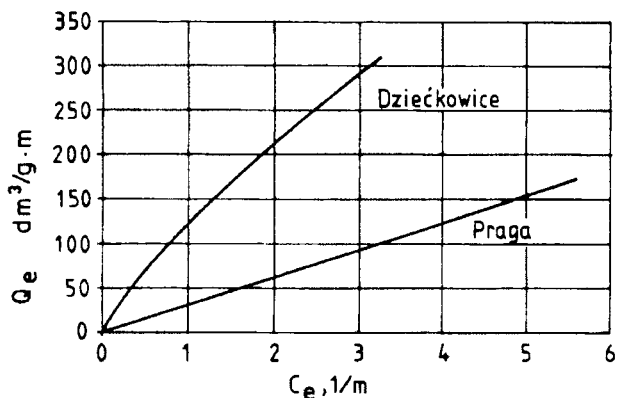
– metoda N₂, BET

– Wodociąg Dzieńkowice (woda powierzchniowa): ozonowanie (lub chlorowanie) wstępne, koagulacja kontaktowa (lub koagulacja objętościowa i filtracja pospieszna), ozonowanie pośrednie, sorpcja na węglu aktywnym.

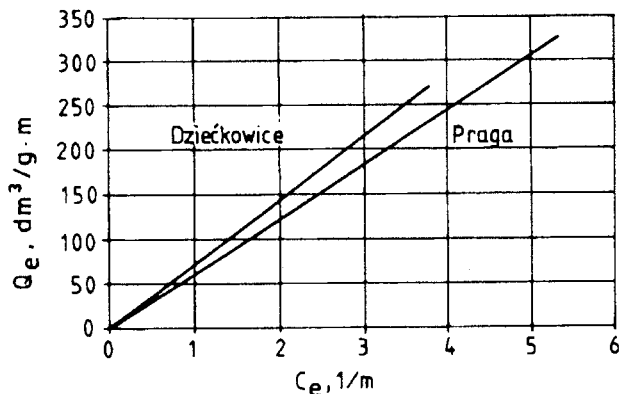
W procesie sorpcji zastosowano trzy rodzaje węgla aktywnych produkowanych przez renomowane firmy: Chemviron (USA), Norit (Holandia) oraz Picabiol (Francja). Charakterystykę badanych węgla aktywnych podano w tabeli 2.

Badania statyczne

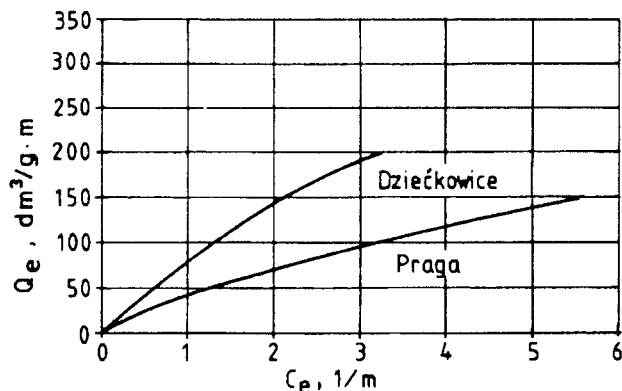
Cechy fizyczno-chemiczne węgla aktywnego oraz jego zdolności sorpcyjne w stosunku do niektórych substancji chemicznych (liczba jodowa, metylenowa itp.) mogą posłużyć tylko do wstępnej selekcji sorbentu. Wytypowanie najbardziej odpowiedniego węgla do oczyszczania konkretnej wody wymaga jednak przeprowadzenia badań technologicznych. Pierwszym etapem badań było określenie zdolności sorpcyjnej węgla w stosunku do związków organicznych zawartych w wodzie, oznaczonych jako absorbancja w UV. Badania przeprowadzono w warunkach laboratoryjnych metodą statyczną stosując wybrane rodzaje węgla z użyciem wody wstępnie uzdatnionej, czyli tej, która w przyszłości będzie kierowana na filtry węglowe. Dla uzyskania miarodajnych wyników konieczne było przeprowadzenie wielokrotnych prób, z uwzględnieniem zmieniającej się sezonowo wartości absorbancji



Rys. 1. Izoterma adsorpcji dla węgla Chemviron



Rys. 2. Izoterma adsorpcji dla węgla Norit



Rys. 3. Izoterma adsorpcji dla węgla Picabiol

w UV. Uzyskana w ten sposób seria wyników pozwoliła na wyznaczenie izoterm adsorpcji dla poszczególnych węgla (rys. 1+3).

Izoterma adsorpcji dostarcza wstępnego, szybkiego rozeznania na temat zdolności sorpcyjnych różnych węgla w stosunku do zanieczyszczeń danej wody. Ma ona jednak pewne ograniczenia wynikające z samego charakteru tej metody. Jest to metoda statyczna, która nie uwzględnia zmienności w czasie, a przede wszystkim nie określa stopnia bioregeneracji węgla, która ma miejsce podczas pracy kolumn węglowych. Z tego też względu uzyskane wyniki metodą statyczną muszą być zweryfikowane w dynamicznych badaniach kolumnowych.

Badania dynamiczne

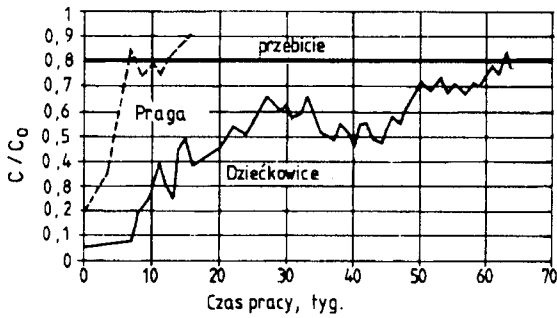
Dynamiczne badania kolumnowe węgla aktywnych prowadzone w skali modelowej muszą stanowić dokładne odwzorowanie warunków, w jakich będą pracowały filtry węglowe w skali technicznej. Woda wprowadzana na filtry węglowe musi być bardzo dobrze oczyszczona. Ze względu na bardzo wysoki koszt węgla aktywnego nie są opłacalne oszczędności uzyskane w początkowym etapie uzdatniania wody (np. poprzez zmniejszanie dawek reagentów), jeżeli te oszczędności wiążą się z pogorszeniem jakości wody kierowanej na filtry węglowe. Gorsza jakość wody powoduje szybsze przebiecie węgla, a koszt wcześniejszej jego regeneracji może być niewspółmiernie wyższy od początkowych oszczędności.

W omawianych badaniach kolumny z węglu aktywnym stanowiły końcowy etap uzdatniania wody. Stacje modelowe były zasilane tą samą wodą, którą ujmują odpowiednie wodociągi, a procesy uzdatniania wstępnego miały na celu uzyskanie jak najlepszej wody przed filtrami węglowymi. Parametry pracy filtrów węglowych podano w tabeli 3.

Istotnym elementem badań jest problem ustalenia tzw. kryterium przebiecia filtru i co za tym idzie, określenia czasu efektywnej pracy złoża węglowego. Jeżeli rodzaj zanieczyszczenia

Tabela 3. Parametry pracy modelowych filtrów węglowych

Parametr, jednostka	Wodociąg Praski	Wodociąg Dzieńkowice
Czas kontaktu, min	15	12
Prędkość przepływu, m/h	8	10
Absorbancja w UV na dopływie, m ⁻¹	4,0+5,0	7,0

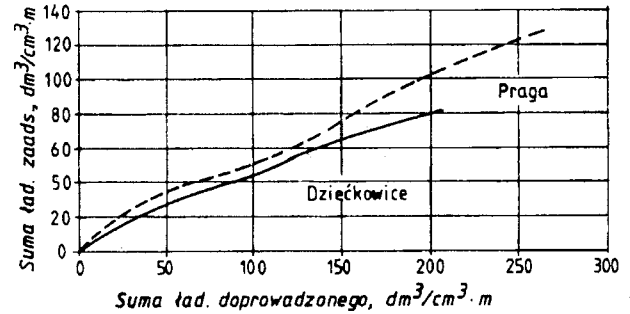


Rys. 4. Krzywe przebiecia kolumny dla węgla Chemviron

usuwanego na węglu aktywnym jest jednorodny i ściśle określony, wówczas ustalenie takiego kryterium jest dosyć proste, a filtr można eksploatować tak długo, jak długo uzyskuje się zadowalający stopień eliminacji zanieczyszczenia. Jednak w większości przypadków woda zawiera wiele różnorodnych zanieczyszczeń organicznych wymagających skomplikowanej i kosztownej aparatury analitycznej, wykwalifikowanej kadry i w związku z tym oznaczenia takie nie mogą być wykonywane zbyt często. Dlatego też najlepszym i najpraktyczniejszym parametrem w takich badaniach wydaje się być absorbanca w UV, jako wskaźnik ogólnego stężenia związków organicznych obecnych w wodzie. W badaniach przyjęto, że eksploatacja filtra węglowego jest opłacalna do momentu, gdy stosunek wartości absorbancji w UV w odpływie (C) do wartości na dopływie (C_0) nie przekracza 0,8.

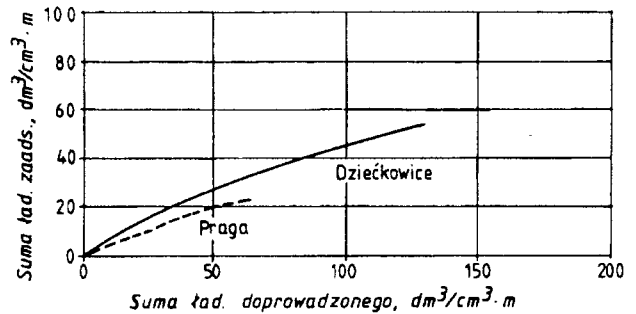
Badania były prowadzone w sposób ciągły, a pomiaru absorbancji w UV dokonywano w każdym dniu pracy filtra na jego wlocie i wylocie. Uzyskane wyniki pozwoliły na wykreślenie krzywej przebiecia filtra, która obrazuje stopień usuwania zanieczyszczeń w kolejnych tygodniach pracy filtra, przy czym wartości oznaczone w poszczególnych tygodniach stanowią wypadkową wartości oznaczonych dla kolejnych dni w danym tygodniu. Zastosowanie komputera i specjalnie do tego celu opracowanego oprogramowania czyni całą operację bardzo prostą i szybką. Przykład krzywej przebiecia filtra węglowego podano na rysunku 4, który obrazuje z jak różną efektywnością ten sam węgiel obniża zawartość związków organicznych w różnych wodach.

Stopień wykorzystania pojemności adsorpcyjnej węgla aktywnego w filtrze jest również istotnym elementem brany pod uwagę przy ocenie pracy węgla aktywnego. Wielkość tę ocenia się w oparciu o krzywą kumulacyjną obciążenia złoża ładunkiem zanieczyszczeń. Zwykle przedstawia się ją w formie zależności ła-



Rys. 6. Krzywe kumulacyjne dla węgla Norit

dunku zaadsorbowanych zanieczyszczeń przez jednostkę masy lub objętości badanego węgla do ładunku zanieczyszczeń doprowadzonych na filtr. Sumę ładunków zanieczyszczeń w kolejnych tygodniach pracy filtra obliczono w oparciu o wartości absorbancji w UV. Krzywe kumulacyjne dla badanych węgli aktywnych przedstawiono na rysunkach 5+7. Ze względu na znaczne różnice mas nasypowych węgli, wartości na wykresach podano w przeliczeniu na jednostkę objętości węgla.



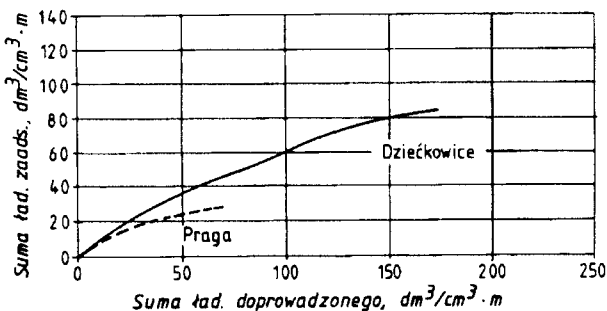
Rys. 7. Krzywe kumulacyjne dla węgla Picabiol

Z przebiegu poszczególnych krzywych można ocenić, który węgiel gwarantuje lepsze pochłanianie materii organicznej. Z zaprezentowanych przykładów widać, że dla węgla Picabiol i Chemviron uzdatniających wodę infiltracyjną (Wodociąg Praski) przebiecie nastąpiło już przy bardzo małym stopniu ich wysycenia, co świadczy o tym, iż w wodzie tej występują związki utrudniające właściwą penetrację zanieczyszczeń w głąb węgla i jego zdolność sorpcyjna jest znacznie słabiej wykorzystana niż w przypadku wody powierzchniowej (Wodociąg Dzieńkówice). Z kolei wyniki uzyskane dla węgla Norit były dużo lepsze na Wodociągu Praskim.

Po przeprowadzeniu całego cyklu badań i wyliczeń, znając czas efektywnej pracy węgla można wyliczyć jego zużycie, czyli ilość węgla potrzebną do oczyszczenia 1 m^3 wody oraz podać czas, po jakim musi być on poddany regeneracji. Mając te wszystkie dane i znając ceny węgla oraz procesu regeneracji można oszacować koszt całej operacji związanej z eksploatacją filtrów węglowych.

Wnioski

1. Wykorzystując proste oznaczenie absorpcji promieniowania UV, jako wskaźnika zawartości związków organicznych, można



Rys. 5. Krzywe kumulacyjne dla węgla Chemviron

dla określonej wody dobrać najlepszy węgiel i określić jego prawdopodobny czas efektywnej pracy do momentu regeneracji. W zaprezentowanym sposobie oceny węgla aktywnego można wykorzystać także inne oznaczenia, charakterystyczne dla danego typu wody.

2. Wykazano, że węgiel renomowanej firmy, rekomendowany jako bardzo dobry sorbent, na jednej wodzie pracuje bardzo dobrze, a na drugiej jego zdolności sorpcyjne są wykorzystane w bardzo małym stopniu.

3. Wysoki koszt węgla aktywnego wymusza dokonanie dokładnego rozeznania przed jego wyborem. W niniejszej pracy starano się wykazać, że niezbędne jest przeprowadzenie wstępnych badań laboratoryjnych, a następnie pełnych badań modelowych na konkretnym węglu i na konkretnej wodzie.

Koszty tych badań są niewspółmiernie niskie w porównaniu do kosztów ponoszonych przy niewłaściwym doborze węgla.

EVALUATION AND SELECTION OF ACTIVATED CARBON BY ULTRAVIOLET ABSORBANCE MEASUREMENT

To upgrade the quality of drinking water many managers of waterworks in Poland are showing enhanced interest in establishing activated carbon beds (either by sand filter conversion or by operation of separate carbon filters). AQUACOMP has been doing research on activated carbon for many years now, and has developed a method of evaluating whether or not the carbon bed will work efficiently in the interested

waterwork and under the operating conditions involved. The carbon bed is evaluated and the exhaustion of its sorbing capacity is determined by UV absorbance measurement. Supported by quick laboratory methods, the evaluating procedure allows the best possible choice of the activated carbon