

Roman Zarzycki, Piotr Pustelnik, Anna Wolborska, Bogumił Rzczycha, Jan Solnica

## Usuwanie chloroformu z wody na węglu aktywnym

Naczelną zasadą, która powinna być przestrzegana w systemach oczyszczania wody jest usuwanie zanieczyszczeń, a nie ich niszczenie. Zaprzeczeniem tej zasady, i to już na początku ciągu technologicznego, jest wstępne chlorowanie wody. Zabieg ten obok efektów korzystnych, jak zwalczanie bakterii i wirusów, powoduje także powstanie w środowisku nowych związków chloroorganicznych. Na ogół są one stabilne, nie poddają się biodegradacji, a ich duża aktywność biologiczna niebezpiecznie zwiększa kancerogenne i mutagenne działanie wody.

Istnieje szczególne zagrożenie powstawaniem trihalometanów (THM). Suma tych związków jest limitowana w wielu krajach na poziomie  $100 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  (USA, Wielka Brytania),  $350 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  (Kanada) i  $1.000 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  (Włochy), lecz zgodnie z dyrektywą Rady Wspólnot Europejskich z 15 lipca 1980 r., dotyczącą jakości wody przeznaczonej do konsumpcji przez ludzi, stężenie związków haloformowych "powinno być tak niskie, jak tylko jest to możliwe". Polskie przepisy sanitarne ograniczają się jedynie do normowania stężenia chloroformu w wodzie, którego najwyższa dopuszczalna zawartość na poziomie  $30 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  jest zgodna z zaleceniem Światowej Organizacji Zdrowia oraz w przybliżeniu ze standardami innych krajów.

Ponieważ chlorowanie pozostaje w Polsce ciągle niezastąpionym sposobem utleniania zanieczyszczeń oraz dezynfekcji wody, występowaniem THM-ów zagrożonych jest kilka dużych wodociągów. W Łodzi problem ten jest szczególnie poważny. Występują tu bowiem dwa czynniki, które szczególnie sprzyjają powstawaniu THM-ów:

– rosnąca eutrofizacja zbiornika zaporowego na Pilicy, powodująca obecność w wodzie dużej ilości organizmów planktonowych, wymusza stosowanie do utleniania wstępnego wysokich dawek chloru,

– odległość ponad 36 km, pomiędzy ujęciem wody w Bronisławowie a stacją uzdatniania w Kalinku, wydłuża czas retencji chlorowanej wody w rurociągu do około 16 godzin.

Wysokie stężenia prekursorów THM-ów oraz chloru przy długim czasie kontaktu reagentów sprzyjają przebiegowi reakcji haloformowej, prowadzącej do syntezy chloroformu. Problem ten nasila się w okresie wiosenno-letnich zakwitów wody w zbiorniku sulejowskim, przy jej podwyższonej temperaturze i wysokiej wartości pH.

Technologia uzdatniania wody w stacji "Kalinko" była opracowana ponad 20 lat temu w oparciu o prognozy I klasy czystości

wód w zlewni Pilicy i zgodnie z obowiązującymi wówczas przepisami nie przewidywano konieczności kontroli zawartości THM-ów. Nowe zaostrenia norm i wysokie zanieczyszczenie zbiornika przyjmującego ścieki z czterech województw powodują, że stosowana metoda uzdatniania nie jest na tyle skuteczna, by zapewnić utrzymanie wszystkich wskaźników poniżej dopuszczalnego poziomu. Wprawdzie koagulacja, sedymentacja, filtracja oraz dezynfekcja ozonem i chlorem usuwają większość zanieczyszczeń, ale THM-y stanowią, zwłaszcza w miesiącach letnich, poważny problem technologiczny i zdrowotny. Wymusza to uzupełnienie klasycznego układu oczyszczania wody o techniki specjalne.

### Adsorpcja na węglu aktywnym

W technologii uzdatniania wody najczęściej stosowanym adsorbentem jest węgiel aktywny. Jest to sorbent nieselektywny, pochłaniający prawie wszystkie substancje organiczne rozpuszczone w wodzie, choć w różnym stopniu. Powinowactwo do powierzchni węgla aktywnego zależy od budowy cząsteczki związku chemicznego, jego rozpuszczalności, a także od porowatej struktury sorbentu, chemicznego charakteru jego powierzchni oraz, co jest bardzo istotne w rzeczywistych układach adsorpcyjnych, od obecności innych związków chemicznych w wodzie. Tak więc zdolność pochłaniania, np. chloroformu z wody przez węgiel aktywny, zmniejsza się w obecności konkurencyjnych związków chemicznych wykazujących większe powinowactwo do powierzchni węgla, np. chlorofenoli, również powstających w procesie chlorowania wody, czy też obecnych w wodzie jonów metali.

Maksymalną zdolność sorpcyjną węgla w stosunku do określonej substancji (adsorbentu) opisuje krzywa równowagi układu w warunkach prowadzenia procesu, np. izoterma adsorpcji. Definiuje ona równowagowy podział adsorbentu między fazę stałą i ciekłą. Teoretyczne metody przewidywania izotermy adsorpcji wymagają znajomości tak wielu parametrów układu, że najczęściej w praktyce wyznacza się ją doświadczalnie przez zapewnienie dobrego kontaktu obu faz, np. w mieszalniku lub w obiegu zamkniętym, w dostatecznie długim czasie [1]. Jest to tzw. test statyczny, dający możliwość wstępnego porównania zdolności sorpcyjnych różnych węgla aktywnych. Test statyczny pozwala określić minimalną ilość sorbentu, niezbędną do uzyskania wymaganego stopnia eliminacji danej substancji i umożliwia też ocenę wpływu temperatury, pH i obecności innych związków na przebieg procesu adsorpcji.

W praktyce technologicznej czas kontaktu węgla aktywnego z uzdatnianą wodą jest zbyt krótki, aby mogły być osiągnięte warunki równowagowe. W przypadku pylistego węgla aktywnego czas jego przebywania w klarowniku wynosi około dwóch godzin, co pozwala w wysokim stopniu wykorzystać jego chłonność równowagową. Gdy kontakt faz ma miejsce w złożu, stwarza to

niekorzystne warunki osiągnięcia równowagi. Np. w złożu o wysokości 1 m w filtrze pospieszonym przy prędkości przepływu wody 6 m/h i porowatości złoża około 0,5 rzeczywisty czas kontaktu będzie wynosił 5 min. W tych warunkach o ilości substancji pochłoniętej przez węgiel decydować będzie nie tylko równowaga układu, ale też kinetyka procesu adsorpcji. Ostateczny wybór węgla, który ma stanowić wypełnienie filtru węglowego, powinien być oparty nie tylko na teście statycznym, ale również na teście kolumnowym. Test ten pozwala określić dynamiczne zachowanie się układu, czego graficznym obrazem jest tzw. krzywa wyjścia. Jest to zależność stężenia adsorbentu w odpływie ze złoża od czasu trwania procesu [2].

Zasadniczym zjawiskiem w procesie adsorpcji w złożu jest występowanie tzw. strefy wymiany masy (SWM), powstającej wskutek kolejnego nasywania węgla substancją adsorbowaną. Strefa ta przesuwa się wzdłuż filtru w kierunku przepływu wody, ale ze znacznie mniejszą od niej prędkością i praktycznie tylko w jej zasięgu mają miejsce zmiany jakościowe wody [3]. Gdy SWM osiągnie koniec złoża, w filtracie pojawi się adsorbent w narastającym stężeniu aż do wartości równej jego stężeniu na wlocie. Na podstawie tego opisu definiuje się czas ochronnego działania złoża w odniesieniu do określonego, małego stężenia adsorbentu w filtracie. Czas ten, będący wielkością umowną, wynikającą z założeń technicznych i ekonomicznych ciągu technologicznego, jest podstawowym parametrem projektowym procesu.

Czas ochronnego działania złoża jest krótszy od czasu stechiometrycznego, odpowiadającego "średkowi ciężkości" krzywej wyjścia. Jest to czas, w którym cały adsorbent dopływający do złoża wraz ze strumieniem wody zostanie pochłonięty przez węgiel w ilości równowagowej do stężenia na wlocie. Rozmycie krzywej wyjścia względem "średka ciężkości", a więc także długość SWM, zależy od:

- rodzaju i stężenia substancji adsorbowanej w filtrowanej wodzie,
- właściwości sorpcyjnych węgla aktywnego, jego uziarnienia i sposobu formowania warstwy,
- prędkości przepływu wody przez złożo.

Efekt strefowego rozkładu stężeń substancji adsorbowanej w złożu węglowym i w wodzie będącej z nim w kontakcie jest powodem na pozór paradoksalnego zjawiska, że zmniejszenie stężenia adsorbentu w wodzie wpływającej na filtr powoduje początkowo zwiększenie jego stężenia w odpływie. Podobnie, wzrost zawartości substancji adsorbowanej w strumieniu wlotowym może spowodować chwilowe obniżenie jej stężenia w filtracie. Natomiast płukanie filtru węglowego wodą w kierunku przeciwnym do filtracji, z prędkością nie powodującą naruszenia struktury złoża, powoduje cofnięcie się SWM i poprawę zdolności chłonnych węgla.

Celem pracy było przedstawienie wyników badań nad usuwaniem chloroformu na granulowanych węglach aktywnych przy prędkości filtracji w przedziale 6+7 m/h oraz zawartości chloroformu w wodzie dopływającej na złożo w zakresie 100+150  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ .

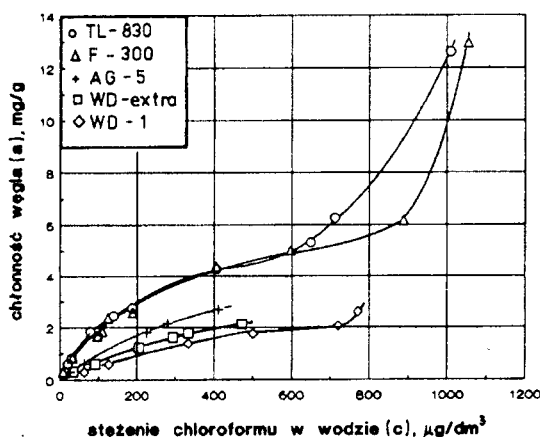
## Zakres i metodyka badań

Badaniami objęto pięć rodzajów granulowanych węgli aktywnych: węgle TL-830 i F-300 firmy Chemviron Carbon oraz węgle produkcji Chajnowskich Zakładów Sucheji Destylacji Drewna: AG-5, WD-1 i WD-extra. Węgla te posiadają zróżnicowaną granulację, różną gęstość nasypową, zawartość popiołu i ścieralność. Właściwości te mają wpływ na hydrodynamikę warstwy wypeł-

nienia w filtrze i opory przepływu przez nią. Określenie zawartości chloroformu zostało wykonane metodą chromatografii gazowej z detektorem wychwytu elektronów.

## Badania równowagi adsorpcyjnej

Izoterm adsorpcji chloroformu z roztworów wodnych na węglach aktywnych wyznaczono metodą statyczną. Dla wszystkich punktów pomiarowych zachowano w przybliżeniu stały stosunek objętości roztworu do masy węgla. Próbkę węgla odgazowano małą ilością wody, a następnie dodawano określoną objętość roztworu podstawowego chloroformu w wodzie wodociągowej. Próbkę umieszczono na okres 13+14 dób w wytrząsarce z łaźnią wodną. Roztwór będący w równowadze z węglem oraz próbki roztworów podstawowych poddawano następnie analizie. Wyniki badań w postaci izoterm przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Izoterm adsorpcji chloroformu na węglach aktywnych

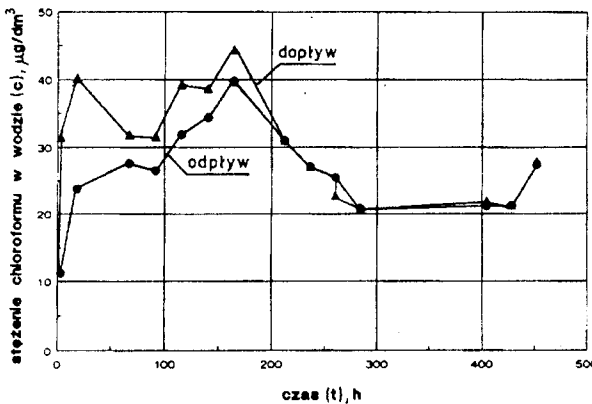
## Badania chłonności dynamicznej

Pomiary dynamiki w kolumnie z węglem aktywnym prowadzone były w dwóch układach doświadczalnych:

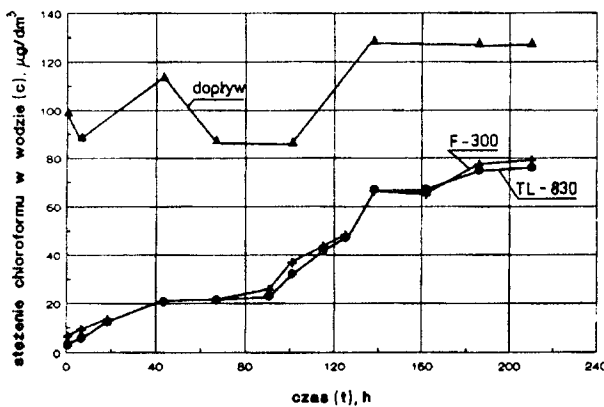
- w układzie rzeczywistym dla węgla TL-830,
- w układzie modelowym dla węgli TL-830, F-300 i AG-5.

W pierwszym układzie doświadczalnym badany adsorbent umieszczono w kolumnie szklanej o średnicy wewnętrznej 3,7 cm, przystosowanej do pracy ciągłej. Porcja 20 g węgla, osadzona na warstwie zwirowej o grubości 2 cm, utworzyła w filtrze złożo o wysokości około 4 cm. Przez węgiel przepuszczano bezpośrednio wodę wodociągową z prędkością 6+7 m/h w cyklu wielodobowym. Codziennie pobierano próby na obecność chloroformu w wodzie dopływającej i odpływającej z filtru. Uzyskany rozkład stężeń chloroformu w funkcji czasu ilustruje rysunek 2. Stężenie chloroformu w wodzie wodociągowej dopływającej do kolumny utrzymywało się w granicach 22+44  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  (pomiaru wykonywano w okresie kwiecień-maj).

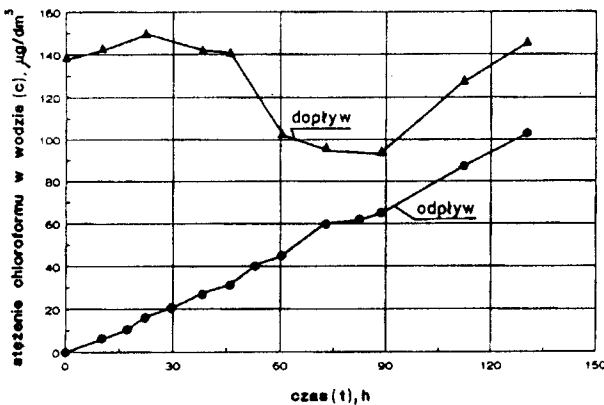
W celu zbliżenia warunków prowadzenia badań do górnego poziomu zawartości chloroformu w wodzie, odpowiadającego miesiącym wiosennie-letnim, wykonano cykl badań doświadczalnych w układzie modelowym. Roztwór wyjściowy do procesu przygotowano na bazie wody wodociągowej, w której stężenie chloroformu w tym czasie utrzymywało się na poziomie 17,3+30,1  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ , nasyconej wodnym roztworem chloroformu do wartości wahającej się w granicach 90+130  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ .



Rys.2. Adsorpcja chloroformu z wody na węglu TL-830



Rys.3. Adsorpcja chloroformu z wody na węglach TL-830 i F-300



Rys.4. Adsorpcja chloroformu z wody na węglu AG-5

Kolumny adsorpcyjne o średnicy 2,2 cm zawierały 20 g węgla tworzącego warstwę o wysokości 12+14 cm. Przepływ wymuszony przez pompę perystaltyczną zapewniał stałe natężenie objętościowe 2,5 dm<sup>3</sup>/h. Otrzymane krzywe wyjścia dla węgla TL-830 i F-300 przedstawiono na rysunku 3, a dla węgla AG-5 na rysunku 4.

**Oznaczanie chloroformu w próbce węgla**

Oznaczanie chloroformu w próbkach węgla pobranych ze złoża filtracyjnego wykonano tylko dla węgla TL-830. Po zmierzeniu

wody zawartej w próbce badanego węgla za pomocą żelu krzemionkowego Kieselgel 0,05+0,2 mm przeprowadzono ekstrakcję heksanem, z którego następnie oznaczono chloroform metodą chromatograficzną. Jednocześnie wyznaczono procentową zawartość suchej masy z pobranych równolegle próbek węgla. Sprawdzono też tło stosowanego węgla i żelu krzemionkowego stwierdzając brak zanieczyszczeń mogących zniekształcić oznaczenia. Wyniki przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Chłonność węgla TL-830 w stosunku do chloroformu określona metodą bezpośrednią

Masa próbki węgla g	Sucha masa %	Masa chloroformu na węglu mg	Chłonność węgla mg/g
0,642	60,6	0,223	0,57
0,582	60,6	0,214	0,61
0,415	60,6	0,131	0,52

**Omówienie wyników badań**

Otrzymano izoterm adsorpcji chloroformu z wody na węglach aktywnych w szerokim zakresie stężeń równowagowych. Użytko charakterystyczny dla adsorpcji z roztworów rozcieńczonych na węglowych sorbentach kształt izoterm wypukłej [4]. Wskazuje on na rozbudowaną strukturę mikroporową węgla i mały udział porów przejściowych w oddziaływaniu adsorbent-adsorbat. Zmiana kształtu izoterm dla stężeń chloroformu w wodzie powyżej 600 µg/dm<sup>3</sup> jest charakterystyczna przy ograniczonej, małej rozpuszczalności adsorbentu. Tłumaczy się to zmianą charakteru oddziaływań międzycząsteczkowych i kondensacją kapilarną w porach sorbentu.

Ze względów technologicznych istotny jest zakres stężeń do około 150 µg/dm<sup>3</sup>. Węgla TL-830 i F-300 charakteryzują się zdecydowanie większą pojemnością sorpcyjną od pozostałych węgli. Jest ona około dwa razy większa od pojemności węgla WD-1 i WD-extra. Węgla TL-830 i F-300 mają zbliżoną chłonność sorpcyjną. Otrzymane krzywe równowagi skonfrontowano z danymi literaturowymi [5]. Dla węgla o powierzchni właściwej około 1.000 m<sup>2</sup>/g, a więc porównywalnej z wartością tego parametru dla badanych węgli Chemviron Carbon, w zakresie stężeń 100+150 µg/dm<sup>3</sup> chłonność sorpcyjna wynosiła około 0,1+0,2 mg/g.

Na podstawie izoterm adsorpcji odczytano równowagową chłonność sorbentów przyjmując stężenie chloroformu w strumieniu wlotowym równe 100 µg/dm<sup>3</sup>. Obliczono czas stechiometryczny procesu kolumnowego przy objętościowym natężeniu przepływu wynoszącym 37,5 cm<sup>3</sup>/min. Wyniki obliczeń podano w tabeli 2. Stanowią one potwierdzenie (w oparciu o test statyczny) większej przydatności węgla TL-830, F-300 i AG-5 i są podstawą do wytypowania tych węgli do przeprowadzenia testu kolumnowego.

W wyniku badań dynamiki adsorpcji w układach modelowych otrzymano niepełne krzywe wyjścia dla węgla TL-830, F-300

Tabela 2. Stechiometryczne czasy adsorpcji chloroformu

Węgiel	Chłonność równowagowa węgla, mg/g	Czas stechiometryczny, h
TL-830	2,0	178
F-300	1,9	169
AG-5	1,0	88,9
WD-extra	0,7	62,2
WD-1	0,42	37,2

i AG-5. Są one rozmyte i nie można przy wysokości złoża około 12-14 cm wyróżnić strefy całkowitej eliminacji chloroformu przez węgiel. Bezpośrednie porównanie krzywych jest ponadto utrudnione przez zmienność stężenia strumienia wlotowego. Spowodowane to było wahaniami zawartości chloroformu w wodzie wodociągowej w okresie wykonywania badań oraz jego ubytkami wynikającymi z odparowania podczas przygotowywania roztworów.

Z technologicznego punktu widzenia najbardziej interesującym jest zakres stężeń filtratu do  $30 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ , czyli wartości przyjętej według normy za dopuszczalny poziom chloroformu w wodzie wodociągowej. Dla węgli TL-830 i F-300 stężenie to jest osiągnięte po czasie około 90 godzin. W tym okresie dynamika procesu na węglach TL-830 i F-300, w porównaniu z węglem AG-5, przebiega inaczej. Dla tego ostatniego krzywa wyjścia jest bardziej stroma, ale w początkowym etapie stężenie strumienia wlotowego utrzymuje się na niższym poziomie. W sumie czas ochronnego działania złoża w stosunku do stężenia  $30 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  jest dwukrotnie krótszy, lecz chłonność węgla w czasie 90 h jest porównywalna z wartością tego parametru dla dwóch pozostałych węgli (tab.3).

Tabela 3. Porównanie chłonności badanych węgli aktywnych

Węgiel	Chłonność, mg/g
TL-830	1,07
F-300	0,96
AG-5	0,905

Określenie rzeczywistej chłonności węgla w danych warunkach, ze względu na wahania stężenia i prędkości strumienia wlotowego, jest obciążone błędem. W miarę dokładną wartość można otrzymać bilansując po linii łamanej ilość chloroformu w dopływie i odpływie z kolumny. Różnica może być uważana za ilość adsorbentu zatrzymaną przez złożo. Dla węgla TL-830 wykonano również określenie chłonności metodą bezpośrednią, z próbek węgla pobranych ze złoża filtracyjnego. Na podstawie wyników podanych w tabeli 1 przyjęto, że 1 g analizowanego węgla pochłoniął średnio  $0,567 \text{ mg}$  chloroformu, przy jego stężeniu w wodzie na poziomie  $21+22 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ . Uzyskana chłonność dynamiczna jest więc niższa od wartości równowagowej odczytanej z izotermii i wynoszącej  $0,75 \text{ mg}/\text{g}$ .

Dla tego samego złoża filtracyjnego, licząc zdolność sorpcyjną z bilansu zawartości adsorbentu w dopływie i odpływie uzyskano wynik  $0,451 \text{ mg}/\text{g}$ , czyli o ponad 20 % mniejszy niż w przypadku ekstrakcji próbek węgla. Jest to na tyle duża różnica, że podjęto próbę jej wyjaśnienia. Przyjęto hipotezę, że na węglu zatrzymują się również prekursorzy odpowiedzialne za syntezę chloroformu w wodzie i już na węglu zachodzi dalsza reakcja haloformowa. W tym celu wykonano dodatkowe badania, które polegały na pobraniu równolegle po cztery próbki wody bez utrwalań (dopływ i odpływ) i oznaczeniu w nich chloroformu w określonych odstępach czasu (tab.4). Stwierdzono znaczny przyrost chloroformu w wodzie surowej (ponad 71 %), co świadczy o dalszym przebie-

Tabela 4. Zmiany stężenia chloroformu w nieutrwalonych roztworach wodnych w czasie

Czas h	Stężenie $\text{CHCl}_3$ , $\mu\text{g}/\text{dm}^3$	
	dopływ	odpływ
0	31,1	26,2
24	41,3	32,0
96	51,6	36,0
144	53,3	36,2

gu reakcji jego syntezy w wodzie i niecałkowitym usunięciu prekursorów THM-ów w procesie jej uzdatniania. Proces, który prowadzi do narastania zawartości chloroformu w kolbach laboratoryjnych, będzie także przebiegał w sieci wodociągowej doprowadzającej wodę do odbiorców. W drugiej serii analizy stężenia chloroformu w filtracie przyrost  $\text{CHCl}_3$  był w tym samym czasie mniejszy, tzn. wyniósł około 38 %. Prowadzi to do wniosku, że węgiel aktywny zatrzymuje nie tylko chloroform, ale także prekursorzy THM-ów. Wymaga to jednak potwierdzenia w dalszych badaniach.

### Podsumowanie

Adsorpcja na węglu aktywnym jest skuteczną metodą ograniczania zawartości chloroformu w wodzie. Zastosowanie złoża węglowego i wybór rodzaju adsorbentu wymaga przeprowadzenia badań statycznych i dynamicznych. Chłonność węgla w stosunku do chloroformu jest ograniczona i nieselektywna, dlatego też rozwiązanie problemu THM-ów musi być oparte na współdziałaniu różnych operacji technologicznych z umieszczeniem adsorpcji na końcu cyklu oczyszczania, po filtracji a nie zamiast niej. Ponadto praca złoża węglowego, bardzo czułego na fluktuację stężenia wlotowego, powinna być buforowana przez wcześniejszą adsorpcję na węglu pylistym, dodawanym przed filtracją w dawkach uzależnionych od jakości wody surowej. Wykorzystanie adsorpcji na granulowanych węglach aktywnych do usuwania chloroformu z wody wymaga jeszcze rozwiązania szeregu problemów technologicznych i procesowych.

### LITERATURA

1. M.OKAZAKI, H. KAGE, F. IJIMA: Approximate description of multi-solute adsorption equilibrium in organic aqueous solution. J.Chem.Eng. Japan, 1981, 14, pp. 26-31.
2. N. W. KIELCEW: Podstawy techniki adsorpcyjnej. WNT, Warszawa 1980.
3. A. WOLBORSKA: Adsorption on activated carbon of p-nitrophenol from aqueous solution. Wat.Res., 1989, Vol. 23, No. 1, pp. 85-91.
4. H. JANKOWSKA, A. ŚWIĄTKOWSKI, J. CHOMA: Węgiel aktywny. WNT, Warszawa 1985.
5. W. A. CHUDYK, V. L. SNOEYINK, D. BECKMANN, T. J. TEMPERLY: Activated carbon versus resin adsorption on 2-methylisoborneol and chloroform. Journal AWWA, 1979, Vol. 71, No. 12, pp. 529-538.

## CHLOROFORM REMOVAL FROM WATER ON ACTIVATED CARBON

The sources of origin for trihalomethanes (THM) in surface water and the potentiality for reducing their concentrations (by direct remedial measures and/or appropriate technological changes in the treatment system) are discussed in detail. In the present study the author makes use of the results from his previous investigations which concentrated on the sorbing capacity of some granular carbons and on their utility when applied as filter media. The objective of his current study was to investigate the efficiency of activated carbon in removing chloroform from water. The investigations made the author arrive at the following conclusions: The selections of activated carbon not only should be preceded by the examination of the equilibrium

and dynamics of a real system, but should also be based on the analysis of the following items - sorptive properties, ash content, mechanical strength and regenerability. The use of granular carbon is particularly recommendable at the final stage of the water treatment process. This does not mean, however, that classical methods such as filtration should be abandoned. Taking into account the limited ability of activated carbon to adsorb chloroform, it is advisable to abate the potentiality of THM formation at an earlier stage by technological methods and to remove any other pollutants which may block the sorbent pores, in order to extend the lifetime of the bed.