

Zygmunt Dębowski, Bronisław Nowok

Parametry regeneracji węgla aktywnych stosowanych do uzdatniania wody w ZPW „Dzieńkowice”

Zużyte w procesie uzdatniania wody granulowane i ziarnowe węgle aktywne należy regenerować, aby umożliwić ich wielokrotne użycie. Najczęściej stosuje się regenerację wysokotemperaturową, w specjalnie przystosowanych do tego celu piecach. Proces regeneracji przebiega w trzech etapach, w różnych zakresach temperatur:

- odwadnianie i suszenie węgla,
- desorpcja oraz pirolityczny rozkład substancji organicznych zaadsorbowanych w porach węgla,
- wypalanie wytworzonego węgla pirolitycznego (reaktywacja).

W Zakładzie Produkcji Wody „Dzieńkowice” regenerację węgla aktywnego prowadzi się w piecu obrotowym [1], w którym wszystkie podane wyżej procesy jednostkowe następują kolejno po sobie, tj. suszenie węgla wraz z jednoczesną desorpcją substancji lotnych, termiczny rozkład nie zdesorbowanych wcześniej związków organicznych z utworzeniem węgla (zwanego węglem pirolitycznym) i produktów gazowych (H_2O , CO_2 , CO , CH_4 , H_2 i in.), a następnie reaktywacja czynnikami utleniającymi, głównie parą wodną i dwutlenkiem węgla.

Parametry procesu regeneracji węgla powinny być tak dobrane, a zwłaszcza parametry jego reaktywacji, aby następowała głównie przemiana chemiczna węgla pirolitycznego do produktów gazowych, bez wyraźniejszego naruszenia szkieletu węglowego, zwanego węglem pierwotnym. Chodzi bowiem o to, aby strata węgla aktywnego, jakkolwiek nieunikniona, była możliwie jak najmniejsza, a właściwości użytkowe węgla po regeneracji były zbliżone do węgla świeżego.

Dobór parametrów regeneracji w przemysłowym piecu obrotowym trwa zwykle dość długo i wymaga zużycia dużej masy węgla aktywnego. Dlatego w ZPW „Dzieńkowice”, dla minimalizowania strat węgla, został zainstalowany piec laboratoryjny, w którym można w stosunkowo krótkim czasie i przy niewielkich nakładach ustalić wstępne parametry regeneracji zużytego węgla aktywnego.

Przebieg badań

Badania przeprowadzono dla trzech rodzajów węgla aktywnego, stosowanego do oczyszczania wody w ZPW „Dzieńkowice”, oznaczonych symbolami A, B i C [1]. Węgle

A i B były węglami granulowanymi, natomiast C – węglem ziarnowym.

Badania nad ustaleniem parametrów reaktywacji węgla przeprowadzono w piecu laboratoryjnym, wykonanym na podstawie wytycznych projektowych opracowanych w ZPW „Dzieńkowice” [2], o następującej charakterystyce technicznej:

- długość rury obrotowej: 1770 mm,
- średnica wewnętrzna rury obrotowej: 115 mm,
- liczba obrotów rury: 1+4 obr./min (płynna regulacja),
- objętość dozowanego węgla: maksymalnie $1,5 \text{ dm}^3/\text{h}$,
- czas przebywania węgla w piecu: regulowany dozowaniem,
- moc grzejników pieca: 6,4 kW,
- moc wytwornicy pary wodnej: 4,3 kW,
- maksymalna temperatura w strefie reaktywacji: $950 \text{ }^\circ\text{C}$,
- dozowanie i odbiór węgla: w sposób ciągły.

Badania przeprowadzono przy różnych parametrach, tj. zmieniając temperaturę ($800 \text{ }^\circ\text{C}$ i $850 \text{ }^\circ\text{C}$), ilość dozowanej pary wodnej (200 g/h i 300 g/h) oraz dla dwóch różnych czasów trwania procesu regeneracji (25 min i 50 min). Węgiel do pieca załadowywano po odwodnieniu i przetrzymaniu w temperaturze pokojowej przez jedną dobę.

Charakterystykę użytych w badaniach świeżych i zużytych węgla aktywnych podano w tabeli 1.

Tabela 1. Wskaźniki techniczne świeżych i zużytych węgla aktywnych

Symbol węgla		Gęstość nasypowa g/dm^3	Adsorpcja jodu mg/g	Zawartość popiołu %
A	Świeży	380	986	6,95
	Zużyty	435	731	6,48
B	Świeży	448	882	23,40
	Zużyty	460	482	11,90
C	Świeży	526	895	8,96
	Zużyty	555	748	7,94

Oznaczenia gęstości nasypowej, adsorpcji jodu oraz zawartości popiołu wykonano zgodnie z metodami ujętymi w odpowiednich normach [3,4]. Ubytek masy węgla podczas reaktywacji (łącznie węgla pirolitycznego i pierwotnego) obliczono ze wzoru:

$$S = (100 - A_1)(A_2/A_1 - 1) \quad (1)$$

gdzie:

S – ubytek węgla podczas reaktywacji, %

A_1, A_2 – zawartość popiołu w węglu przed i po reaktywacji, %

Dyskusja wyników

Wyniki badań procesu reaktywacji węgla aktywnych zamieszczono w tabelach 2–4. W tabelach tych zamieszczono również ubytki masy węgla obliczone według wzoru (1). Reaktywacji węgla A, przy ilości dozowanej pary wodnej 300 g/h, nie można było przeprowadzić ze względu na zatykanie się przewodu zasypowego, co było wynikiem zarówno dużej ilości pary wodnej, jak i drobnej granulacji tego węgla.

Jak wynika z danych zamieszczonych w tabelach 2–4, wraz z intensyfikacją parametrów reaktywacji, tj. wraz ze wzrostem temperatury, ilości dozowanej pary wodnej oraz wydłużeniem czasu przebywania węgla w piecu, występował coraz większy ubytek masy węgla. Następowo bowiem wypalenie (zgazowanie) węgla pirolitycznego oraz częściowo węgla pierwotnego z utworzeniem równoważnej objętości porów. Rozdział tych wartości wypalania jest trudny do ustalenia

w bezpośrednich pomiarach. Można jednak je oszacować przyjmując, że jeżeli ilość zaadsorbowanych związków organicznych w porach węgla aktywnego wynosi około 8–10% w stosunku do masy węgla świeżego, to w temperaturze około 750 °C pozostaje tylko jedna czwarta tej masy w postaci węgla pirolitycznego. Oznacza to, że ilość utworzonego w porach węgla pirolitycznego zmniejsza się około 4-krotnie, w stosunku do całkowitej ilości zaadsorbowanych związków organicznych. Węgiel ten podczas reaktywacji powinien być całkowicie usunięty (zgazowany). Węgiel pirolityczny jest znacznie bardziej reaktywny z czynnikami utleniającymi niż węgiel pierwotny, tworzący szkielet granulek lub ziarenek węgla aktywnego. Pozwala to na dość łatwe jego zgazowanie, nawet w temperaturze niższej niż temperatura aktywacji, stosowanej podczas aktywacji wyjściowego węgla aktywnego. Niestety, użytkownik węgla aktywnego rzadko zna parametry produkcji stosowane przy wytwarzaniu węgla aktywnego.

Tabela 2. Wskaźniki techniczne węgla A po reaktywacji

Temperatura reaktywacji °C	Ilość pary wodnej g/h	Gęstość nasypowa węgla g/dm ³	Adsorpcja jodu g/m ³	Zawartość popiołu %	Ubytek masy węgla %
Czas reaktywacji 25 min					
800	200	372	1104	6,94	6,6
850	200	370	1147	7,09	8,8
800	300	372	1072	7,03	7,9
850	300	370	1110	7,12	9,2
Czas reaktywacji 50 min					
800	200	372	1097	7,02	7,8
850	200	362	1110	7,15	9,7
800	300	–	–	–	–
850	300	–	–	–	–

Tabela 3. Wskaźniki techniczne węgla B po reaktywacji

Temperatura reaktywacji °C	Ilość pary wodnej g/h	Gęstość nasypowa węgla g/dm ³	Adsorpcja jodu g/m ³	Zawartość popiołu %	Ubytek masy węgla %
Czas reaktywacji 25 min					
800	200	387	831	13,90	14,8
850	200	359	850	14,51	19,3
800	300	385	843	14,16	16,7
850	300	358	836	14,91	22,3
Czas reaktywacji 50 min					
800	200	388	843	14,11	16,4
850	200	347	849	14,84	21,8
800	300	370	824	14,46	18,9
850	300	340	820	15,02	23,1

Tabela 4. Wskaźniki techniczne węgla C po reaktywacji

Temperatura reaktywacji °C	Ilość pary wodnej g/h	Gęstość nasypowa węgla g/dm ³	Adsorpcja jodu g/m ³	Zawartość popiołu %	Ubytek masy węgla %
Czas reaktywacji 25 min					
800	200	470	970	9,60	19,2
850	200	430	983	10,77	32,9
800	300	485	989	10,21	26,3
850	300	430	1012	10,98	35,3
Czas reaktywacji 50 min					
800	200	465	987	9,05	22,1
850	200	430	1066	10,31	27,4
800	300	495	971	10,24	26,7
850	300	455	950	10,82	33,2

Reaktywność substancji węglowej (łącznie węgla pierwotnego i pirolitycznego) można obliczyć ze wzoru [5]:

$$K_{sp} = \frac{2,3}{t} \lg \frac{m_1}{m_2} \quad (2)$$

gdzie:

K_{sp} – stała prędkości zgazowania węgla, h^{-1}

t – czas zgazowania węgla, h

m_1, m_2 – masy węgla przed i po zgazowaniu, g

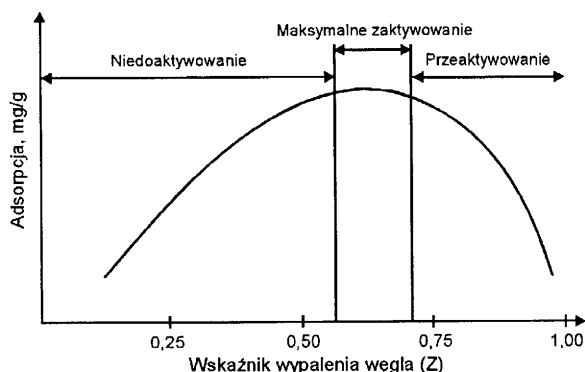
Obliczone ze wzoru (2) prędkości zgazowania węgla po pierwszych 25 minutach reaktywacji zamieszczono w tabeli 5.

Tabela 5. Prędkość zgazowania (reaktywacji) węglu, h^{-1}

Temperatura °C	Ilość pary wodnej, g/h	Symbol węgla aktywnego		
		A	B	C
800	200	0,164	0,383	0,511
	300	0,197	0,438	0,732
850	200	0,220	0,514	0,956
	300	0,231	0,604	1,043

Jakkolwiek zamieszczone w tabeli 5 wyniki obliczeń stałej prędkości zgazowania nie pozwalają wyznaczyć reaktywności samego węgla pirolitycznego, to dają one jednak pogląd o reaktywności węgla pierwotnego. Można wnioskować, że reaktywację węgla o symbolach B i C należy przeprowadzać w niższej temperaturze niż 800 °C, natomiast dla węgla A temperatura w zakresie 800+850 °C jest temperaturą optymalną.

Analizując zmiany wartości adsorpcji jodu zamieszczone w tabelach 2–4 widać, że węgiel A po regeneracji miał wyższe wartości niż węgiel świeży. Oznacza to, że węgiel ten w procesie produkcyjnym nie został jeszcze maksymalnie zaktywowany i doaktywowanie nastąpiło dopiero podczas reaktywacji. Z kolei węgiel B został już nieco przeaktywowany podczas reaktywacji, gdyż wartości adsorpcji jodu były niższe niż dla węgla świeżego. W wypadku węgla C można jedynie stwierdzić, że został on nieco przeaktywowany po reaktywacji, przy większej ilości dozowanej pary wodnej, tj. 300 g/h. Przebieg zależności stopnia zaktywowania węgla, mierzonego tzw. wskaźnikiem wypalenia (Z), podano na rysunku 1 [6].

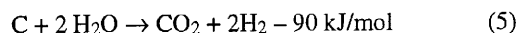
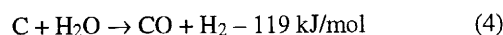
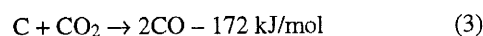


Rys. 1. Zmiany pojemności adsorpcyjnej węgla aktywnego w zależności od wskaźnika wypalenia (Z)

Zawartość popiołu w wyczerpanym węglu aktywnym, w stosunku do węgla świeżego, ulega zwykle obniżeniu. Spadek ten był tym wyższy, im węgiel świeży zawierał więcej składników mineralnych rozpuszczalnych w wodzie. Największy ubytek popiołu zanotowano w węglu o symbolu B, bo po wyładowaniu z filtru węglowego zawierał około dwukrotnie mniej popiołu (tab.1). Węgłe A i C prawdopodobnie były przemylane w trakcie procesu produkcyjnego i dlatego ubytek w nich części mineralnych był stosunkowo mały.

Podczas reaktywacji przybywa popiołu w węglach, co wynika z faktu, że podczas tego procesu – podobnie jak podczas aktywacji – zgazowaniu ulega tylko substancja organiczna, natomiast ilość składników mineralnych praktycznie nie ulega zmianie, czyli udział popiołu w węglu aktywnym po reaktywacji jest większy [6].

Przy ustalaniu parametrów reaktywacji węgla w piecu przemysłowym, na podstawie wyników uzyskanych w piecu laboratoryjnym, należy uwzględnić fakt, że w piecu przemysłowym warunki reaktywacji są łagodniejsze, z uwagi na mniejsze stężenie pary wodnej w gazach utleniających. W piecu przemysłowym para wodna i dwutlenek węgla są rozcieńczone azotem wprowadzonym do pieca wraz z powietrzem użytym do spalania gazu opałowego. Ponadto dwutlenek węgla, którego w piecu przemysłowym jest dość dużo, w tej samej temperaturze jest mniej reaktywny, ze względu na większą endotermiczność reakcji z parą wodną:



Reaktywność pary wodnej z węglem jest również większa, z uwagi na wyższy współczynnik dyfuzji w porach węgla aktywnego, w porównaniu z dwutlenkiem węgla. Wynosi on 0,198 cm/s, podczas gdy dla dwutlenku węgla – 0,139 cm/s.

Przy termicznej regeneracji węgla aktywnych przy użyciu pary wodnej ważny jest stosunek temperatury reaktywacji (T_r) do temperatury aktywacji (T_a) stosowanej podczas produkcji węgla aktywnego. Jeżeli $T_r < T_a$, to zmiana mikrostruktury węgla aktywnego zachodzi głównie w wyniku utlenienia (wypalenia) węgla pirolitycznego (wtórnego), a przy $T_r > T_a$ następuje – oprócz zgazowania węgla pirolitycznego – również wypalenie węgla pierwotnego, tworzącego szkielet granulek lub ziarenek węgla aktywnego [7]. Gdy $T_r = T_a$, wówczas następuje reaktywacja, jak również doaktywowanie węgla pierwotnego. Jest to korzystne tylko wtedy, gdy świeży węgiel aktywny był niedoaktywowany. Niestety stopień zaktywowania węgla jest zwykle nieznan i dlatego dla każdego węgla aktywnego należy przeprowadzić oddzielne badania po pierwszej, ewentualnie po następnych regeneracjach.

Obecność na wewnętrznej powierzchni węgla aktywnego metali ciężkich, zaadsorbowanych w trakcie oczyszczania wody, jako że na powierzchni węglowej znajduje się pewna ilość tlenków wykazujących selektywne właściwości jonowymiennie [8], powoduje nierównomierne wypalenie węgla. Metale ciężkie są bowiem katalizatorami reakcji utleniania i mogą tworzyć pośrednie związki typu Me-C lub Me-O. Obecność metali na powierzchni węgla aktywnego narusza równowagę wiązania C-C, przez co reakcja jego zgazowania przebiega szybciej. Należy podkreślić, że ubytek węgla podczas reaktywacji nie jest równoznaczny ze stratami węgla podczas całego procesu regeneracji, gdyż straty podczas regeneracji obejmują ponadto ściernie się węgla, odpady podziarna oraz straty związane z wylądunkiem i załadunkiem filtrów węglowych.

Podsumowanie

Badania nad regeneracją węgla aktywnych zużytych w procesie uzdatniania wody w ZPW „Dzieńkowice”, przeprowadzone w laboratoryjnym piecu obrotowym wykazały, że

w jednakowych warunkach reaktywacji węgla o symbolach A, B i C uzyskano różne wyniki dotyczące ich właściwości adsorpcyjnych wobec jodu oraz różne ubytki masy węgla. Oznacza to, że dla każdego węgla aktywnego każdorazowo należy oddzielnie ustalić parametry procesu, a dopiero następnie możliwe jest ich przeniesienie na warunki regeneracji przemysłowej w piecu obrotowym. Najmniejszy ubytek masy węgla oraz wyższe właściwości adsorpcyjne wobec jodu, niż miał świeży węgiel, otrzymano dla węgla o symbolu A, węgiel o symbolu B został przeaktywowany, natomiast parametry regeneracji dla węgla C okazały się parametrami optymalnymi.

LITERATURA

1. B. NOWOK: Przemysłowa regeneracja węgla aktywnych stosowanych do uzdatniania wody. *Ochrona Środowiska*, 1997, nr 4(67), ss. 33–35.

2. Stanowisko do wysokotemperaturowej regeneracji węgla aktywnych. Dokumentacja techniczno-ruchowa ZPW „Dzieńkowice” (praca nie publikowana).
3. PN-90/C-97554. Węgiel aktywny formowany.
4. PN-90/C-97555. Węgiel aktywny. Metody badań. Arkusz 4.
5. Z. DĘBOWSKI: Warunki tworzenia się porów w adsorbentach formowanych oraz ich własności sitowo-molekularne. *Prace GIG, seria dodatkowa*, Katowice 1978.
6. Z. DĘBOWSKI: Wytyczne technologiczne regeneracji węgla aktywnych w skali laboratoryjnej i technicznej. Dokumentacja ZPW „Dzieńkowice”, 1998 (praca nie publikowana).
7. A. D. SMIRNOW: Sorbejonnaja oczystka wody. *Izd. Chimija*, Lenin-grad 1982.
8. J. LACH: Badania nad sorpcyjnym usuwaniem związków chromu z wody przy użyciu węgla aktywnego. Praca doktorska, Politechnika Częstochowska, Częstochowa 1999.

Regeneration Parameters of the Activated Carbons made use of in the Dzieńkowice Waterworks

Tested were three activated carbons (referred to as Carbon A, B and C, respectively) which are part of the water treatment train in the Dzieńkowice Waterworks. Regeneration was carried out in a laboratory furnace designed for that particular purpose. Each of the carbons tested (all of them being used as components

of the filter bed) regenerated in a different way although the parameters of the furnace remained unchanged. Thus, Carbon A showed better adsorptive properties after regeneration than when it was fresh, Carbon B became overreactivated, and Carbon C displayed optimal parameters.