

Wojciech Adamski

ZAGADNIENIA ADSORPCJI W TECHNOLOGII WODY

Początki stosowania procesu adsorpcji na węglu aktywnym w układach technologicznych uzdatniania wody datują się od lat trzydziestych bieżącego stulecia. Pierwotnym celem adsorpcji była dechloracja wody. Wraz ze wzrostem poziomu i zmianą charakteru zanieczyszczeń ujmowanych wód zmienił się cel stosowania tego procesu: od usuwania substancji, nadających smak i zapach wodzie, do usuwania rozpuszczonych związków organicznych i mikrozanieczyszczeń. Oczywiście w czasie procesu adsorpcji realizuje się również cele sumaryczne.

W ostatnich latach bada się proces biologicznej aktywności filtratów z węglem aktywnym, która ma zintensyfikować proces usuwania rozpuszczonych związków organicznych [1, 2].

Coraz szersze stosowanie adsorpcji stwarza konieczność racjonalnego projektowania procesu oraz sterowania jego przebiegiem, w oparciu o analizę elementarnych zjawisk wymiany masy. Takie podejście do zagadnienia umożliwia dobór optymalnej technologii oczyszczania wody przed dopływem do urządzeń adsorpcyjnych oraz odpowiednich parametrów samego procesu.

Układy technologiczne uzdatniania wody z zastosowaniem adsorpcji

Usunięcie jakiegokolwiek cząstki z roztworu w procesie adsorpcji poprzedzone jest jej dyfuzją do zewnętrznej powierzchni adsorbentu. Dalsza dyfuzja w obrębie cząstki adsorbentu prowadzi do zużycia jego pojemności sorpcyjnej.

Dla cząstek koloidalnych dyfuzja wewnętrzna jest nieistotna, ponieważ te względnie duże cząsteczki nie mogą przenikać do porów adsorbentu.

Prawie wszystkie zanieczyszczenia organiczne, które przeszły przez kolumnę adsorpcyjną mogą być w swojej naturze koloidalne, np. fragmenty kolonii komórek bakteryjnych i substancje organiczne o małej wadze molekularnej adsorbowane na koloidach mineralnych.

Zakładając ciągłość przepływu, jego laminarny charakter oraz brak procesu desorpcji, czas (t) wymagany do dyfuzji adsorbentu z objętości

kapilarnej do zewnętrznej powierzchni węgla jest wprost proporcjonalny do kwadratu promienia kapilary (r) i odwrotnie proporcjonalny do współczynnika dyfuzji molekularnej (D).

Przy pięćdziesięcioprocentowym usunięciu adsorbentu bezwymiarowy stosunek Dt/r^2 w przybliżeniu równy jest 0,064. Wybór równoważnej średnicy kapilary międzyziarnowej jest wysoce dowolny. Ponieważ porowatość złoża węgla aktywnego waha się na ogół w granicach 0,45—0,5 można w przybliżeniu przyjąć, że średnica kapilary równa się przeciętnej średnicy cząstki adsorbentu. Wyznaczone z powszechnie znanego równania Stokesa-Einsteina współczynniki dyfuzji molekularnej dla warunków prowadzenia adsorpcji, spotykanych w układach technologicznych uzdatniania wody wynoszą: $4,8 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ — dla cząstek adsorbentu o średnicy 10^{-6} m , $4,8 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ — dla cząstek o średnicy 10^{-7} m i $4,8 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ — dla cząstek adsorbentu o średnicy 10^{-8} m . Zatem czas dyfuzji do ścianek węgla z kapilary o promieniu $r=5 \cdot 10^{-4} \text{ m}$ połowy cząstek adsorbentu o średnicy 10^{-6} m wynosić będzie blisko 10 godzin. Dla cząstek o średnicy 10^{-7} m czas ten wynosi prawie jedną godzinę, a dla cząstek o średnicy 10^{-8} m około 5 minut. Cząstki o średnicach w zakresie $10^{-6} \div 10^{-5} \text{ m}$ i większe usuwane mogą być efektywnie w procesie sedymentacji lub filtracji. Szybkość sedymentacji cząstek sferycznych o średnicy 10^{-5} m , przy ich gęstości 2 g cm^{-3} wynosić będzie około $5,1 \cdot 10^{-3} \text{ ms}^{-1}$.

Z powyższych rozważań wynika, że cząstki o zakresie średnic $10^{-7} \div 10^{-5} \text{ m}$ nie powinny być usuwane w procesie adsorpcji, przy powszechnie stosowanych czasach kontaktu roztworu ze złożem nie przekraczających godziny [3].

Stosowanie minimalnych prędkości przepływu może doprowadzić do sorpcji cząstek koloidalnych na zewnętrznej powierzchni węgla i przy wejściach do makropor, a przez to blokadę dostępu do miejsc aktywnych dla cząstek mniejszych i niepełne wykorzystanie zdolności sorpcyjnych węgla. Dlatego też w układach technologicznych uzdatniania wody adsorpcja poprzedzona jest procesami koagulacji, sedymentacji, filtracji i ewentualnie chlorowania, ozonowania czy hydrolizy. Te trzy ostatnie procesy mają za zadanie rozbicie cząstek o dużych masach cząsteczkowych, trudno podatnych na adsorpcję na cząstki mniejsze łatwiej sorbowalne. Osobne zagadnienie stanowi problem skutecznego prowadzenia procesu w przypadku

wzrostu stężenia adsorbentu, czy też wzrostu wymagań stawianych odpływowi z urządzeń adsorpcyjnych. Kiedy proces prowadzony jest z wykorzystaniem pylistego węgla aktywnego problem ogranicza się do regulacji wielkości dawki sorbentu. Przy adsorpcji na węglu w przepływowych urządzeniach kolumnowych warunki eksploatacji są praktycznie ustalone (wysokość i granulometria warstwy węgla, szybkość przepływu) i nie mogą być modyfikowane w czasie cyklu. W przypadku zmiany składu, czy intensywności zanieczyszczeń można co najwyżej zmienić szybkość przepływu, oczywiście ze szkodą dla przepustowości zakładu uzdatniania wody. Zabezpieczenie złoza, poprzez zwiększenie jego wysokości wydaje się mało racjonalne. Wzrost stopnia usuwania adsorbentu z 90% do 99% wymagałby dwukrotnego zwiększenia wysokości kolumny. Dla obniżki 99,9%, która może być wymagana w pewnych szczególnych technologiach przemysłowych, należałoby zastosować trzykrotnie wyższą kolumnę niż dla 90% efektu oczyszczania.

Podobnie, zabezpieczenie odpływu przed 100-krotnym wzrostem stężenia dopływu wymaga trzykrotnego zwiększenia wysokości kolumny [4].

Dlatego też, powszechne są ostatnio sugestie, ażeby stosować pylisty węgiel aktywny jako zabezpieczenie kolumn z węglem aktywnym przed nadmiernymi wahaniami zanieczyszczeń. W takim układzie kolumny węgla służą do końcowej obróbki wody — do usuwania zanieczyszczeń występujących w ilościach śladowych.

Stosowane adsorbenty

Do czynników, które w najwyższym stopniu determinują przebieg adsorpcji należą fizykochemiczne cechy adsorbentu.

Adsorpcja jako zjawisko powierzchniowe w swoim rozmiarze jest proporcjonalna do pola specyficznej powierzchni adsorbentu. Z tego tytułu najlepszymi adsorbentami są ciała porowate o dużej powierzchni właściwej, od setek do tysięcy $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$.

Najlepszym sorbentem dla celów technologii uzdatniania wody jest węgiel aktywny.

W wysoko uprzemysłowionych krajach świata produkuje się kilkadziesiąt gatunków węgla aktywnych, w różnym asortymencie i dla różnych gałęzi przemysłu. W państwach tych największy procent wyprodukowanego węgla aktywnego zużywany jest dla potrzeb technologii uzdatniania i odnowy wody [5].

W Polsce, żaden z producentów węgla aktywnych nie jest nastawiony na masową ich produkcję dla potrzeb technologii uzdatniania wody. Ponadto węgle dostarczane do zakładów uzdatniania wody charakteryzują się, przy stosunkowo dobrych właściwościach sorpcyjnych, porównywalnych nawet z węglami najwyższej klasy światowej, bardzo słabymi właściwościami mechanicznymi (Carbopol Z-4). Uniemożliwia to praktycznie proces regeneracji tych wę-

gli. Sorbentami, które mogłyby stanowić substytut węgla aktywnych są adsorbenty o strukturze korpuskularnej. Przykładem tego typu sorbentu jest żel kwasu krzemowego. Pod względem swoich właściwości chemicznych jest on uwodnioną bezpostaciową krzemionką. Krzemionka ulega przekształceniom według mechanizmu polikondensacji, który prowadzi do powstania cząstek o rozmiarach koloidalnych i kształcie zbliżonym do sferycznego. Odwodnienie i suszenie uformowanego hydrożelu prowadzi do powstania sztywnego szkieletu krzemowo-tlenowego. Z uwagi na liczne zalety żeli kwasu krzemowego, z których najważniejsze to:

- możliwość syntezy żeli o szerokim zakresie charakterystyk strukturalnych,
- niska temperatura regeneracji (383—473 K) a co za tym idzie mniejsze nakłady energetyczne,
- duża wytrzymałość mechaniczna cząstek sorbentu,

należałoby przeanalizować możliwości stosowania ich w układach technologicznych uzdatniania wody.

Stężenie adsorbentu i jego cechy

Podstawowe reguły adsorpcji głoszą, że zdolność do adsorpcji rośnie wraz ze wzrostem masy cząsteczkowej związku. Natomiast szybkość adsorpcji maleje z jej wzrostem. Stwierdzono ponadto, że związki organiczne o rozgałęzionym łańcuchu są bardziej podatne na adsorpcję, niż związki o łańcuchu prostym. Znaczny wpływ na zdolność i szybkość adsorpcji na węglu aktywnym mają grupy funkcyjne związków organicznych. Grupa karboksylowa na ogół obniża zdolność do adsorpcji. Stopień zniejszenia zależy od struktury osłaniającej cząstkę. Podobnie niekorzystny wpływ na proces mają grupy aminowe. Wiele kwasów aminowych nie jest adsorbowanych w żadnym stopniu [3, 5].

Grupy karbonylowe mają różnorodny wpływ na podatność cząstek do adsorpcji. Cząstki z grupą formylokarboksylową są lepiej sorbowane od cząstek z grupą metanokarboksylową.

Wzrost podatności na adsorpcję nie występuje gdy grupy formylokarboksylowe występują z wyższymi kwasami tłuszczowymi. Podobnie różnorodny wpływ mają wiązania etylenowe i grupy halogenowe. Grupy sulfonowe na ogół zmniejszają podatność na adsorpcję, natomiast grupy nitrowe i pierścienie aromatyczne często mają wpływ dodatni.

Równie ważny dla przebiegu adsorpcji jest jonowy charakter molekuł adsorbentu. Cząstki niezdysonowane są preferencyjnie adsorbowane w stosunku do cząstek zjonizowanych. Cząstki o niższej polarności są sorbowane lepiej od cząstek o polarności wyższej.

Odczyn roztworu wpływa pośrednio na adsorpcję, gdyż stopień jonizacji związków, a zatem ich zdolność do adsorpcji zależy od pH roztworu.

Adsorpcja zastosowana do uzdatniania wody jest procesem bardzo złożonym ze względu na to, że adsorbat jest zazwyczaj mieszaniną kilku, kilkunastu, a nawet kilkudziesięciu związków, których pełna identyfikacja jest praktycznie niemożliwa. Równie niemożliwe jest uwzględnienie wpływu superpozycji wcześniej wymienionych cech związków na wielkość adsorpcji, tym bardziej że istnieje jeszcze wzajemne oddziaływanie cząstek adsorbentu między sobą. Dlatego też, dla jakościowego i ilościowego oszacowania zjawiska oraz w celu wyznaczenia parametrów projektowych i eksploatacyjnych procesu, niezbędne jest przeprowadzenie podstawowych testów adsorpcji, posługując się wskaźnikami zanieczyszczeń (OWO, ChZT) jako pośrednimi miernikami adsorbentu.

Ustalenie parametrów projektowych

Adsorpcja, w swojej istocie jest procesem dyfuzyjnym. Kinetyka adsorpcji rozpatruje zarówno dyfuzję adsorbentu z wnętrza strumienia do powierzchni cząstek adsorbentu, jak i dyfuzję w obrębie tych cząstek. W sytuacjach ekstermalnych jeden z procesów dyfuzyjnych jest mechanizmem ograniczającym [6].

W rzeczywistych układach adsorpcyjnych, stosowanych dla potrzeb uzdatniania wody, proces przebiega na ogół w obszarze pośrednim i charakteryzowany jest przez oba mechanizmy dyfuzyjne. Tak więc parametrami decydującymi o przebiegu procesu są współczynniki dyfuzji molekularnej (zewnątrznej) D_e , dyfuzji wewnętrznej D_i , oraz współczynniki zewnętrznej k_e i wewnętrznej przenoszenia masy k_i . Dynamika adsorpcji, która opisuje czasowo-przestrzenny rozkład adsorbentu w złożu adsorbentu, wykorzystuje w swoim zapisie równania bilansu materialnego, izotermę adsorpcji i kinetyki adsorpcji. W wypadku niestacjonarnej adsorpcji izotermicznej, proces uzależniony jest ponadto od współczynnika dyfuzji wzdłużnej D_h (hydraulicznej).

Dyfuzja wzdłużna wynika przede wszystkim z mieszania się strumienia, wywołanego niejednorodnością upakowania złoża, a co za tym idzie niejednorodną dostępnością do przestrzeni międzyziarnowej i porów cząstek adsorbentu. Efekt dyfuzji wzdłużnej objawia się rozmyciem frontu sorpcji.

Dla optymalnych układów sorpcyjnych, a więc układów, w których proces zachodzi według modelu opisanego wypukłą izotermą adsorpcji $\left(\frac{dx}{dc_1}\right) > \frac{dx}{dc_2}$, zgodnie z prawem Wickego, punkty stężeniowe o wyższym stężeniu przemieszczają się szybciej od punktów o stężeniu mniejszym. Prowadzi to z kolei do zawężenia frontu adsorpcji. W warunkach ekstremalnych superpozycja efektu rozmycia frontu, spowodowanego dyfuzją wzdłużną i efektu zawężenia, wynikającego z różnej prędkości migracji czoła stężeń może doprowadzić do tego, że front sorpcji (h) przesuwając będzie się równolegle w dół kolumny ze stałą prędkością (U), opisaną równaniem Wilsona.

Dla takiego przypadku do projektowania można wykorzystać poniższy model matematyczny. Opisuje on czas pracy kolumny o założonej wysokości H i przy liniowej prędkości przepływu V do momentu uzyskania w odpływie stężenia C:

$$t = \left[H - \frac{V + \sqrt{V^2 + 4D_h kg}}{2 kg} \ln \frac{c b (C_o - C) - C}{C_o b (C_o - C) - C} \left(\frac{U}{V} - 1 \right) \right] U^{-1} \quad (1)$$

gdzie: (kg) jest ogólnym współczynnikiem przenoszenia masy $kg = f(k_i, k_e, D_h, V)$, natomiast (b) jest parametrem równania izoterm adsorpcji Longmuira.

Dla potrzeb projektowych wykorzystane mogą być również przybliżone równania dynamiki adsorpcji, opisujące proces w obu jego stadiach, to znaczy w czasie formowania się frontu stacjonarnego i przy jego równoległym przesuwaniu się w dół kolumny. Dla tego typu równań należy równanie Żuchowickiego, Zabiezińskiego i Tichonowa na czas pracy kolumny, przy założonych parametrach procesu, gdy stan równowagi opisany jest równaniem Langmuira:

$$t = \frac{X_m}{V \cdot C_o} \left\{ H - \frac{V}{k_e} \left[\frac{1}{n} \ln \left(\frac{C_o}{C} - 1 \right) + \ln \frac{C_o}{C} - 1 \right] \right\} \quad (2)$$

gdzie: n jest stosunkiem początkowego stężenia adsorbentu (C_o) do stężenia adsorbentu w strumieniu ($C_{0,5}$), które jest równoważne połowie granicznej wielkości adsorpcji $X_{0,5m} = f(C_{0,5})$. Kolejnym równaniem, które może być wykorzystane dla potrzeb projektowania jest równanie Sziłowa na czas ochronnego działania warstwy:

$$t = \beta H - t_o = \beta(H - m) = \beta(H - fh) \quad (3)$$

gdzie: β jest czasem ochronnego działania warstwy o wysokości 1 m, a odwrotność β jest szybkością przesuwania się frontu adsorpcji (h) w dół kolumny, f jest parametrem symetryczności krzywych przebiegu kolumny sorpcyjnej. Parametr ten dla typowych układów adsorpcyjnych w technologii uzdatniania wody waha się w granicach 0,4÷0,65.

Wykorzystywane może być również równanie Michaelisa-Treybala w swojej zmodyfikowanej postaci:

$$t = \frac{H - fh}{H + fh} - \frac{X_m \cdot g \cdot H}{(C_o - C) V} \quad (4)$$

X_m to ilość zaadsorbowana w monowarstwie, przypadająca na jednostkę wagi adsorbentu. Projektowanie procesu adsorpcji w oparciu o modele uwzględniające elementarne zjawiska przenoszenia masy, wymaga dokładnego zdefiniowania cząstek adsorbentu, w celu wyznaczenia ich współczynników dyfuzji. W przypadku mieszaniny wieloskładnikowej, jaką jest woda powierzchniowa po różnych procesach technologicznych jej oczyszczania, proponuje się sto-

sowanie średniej masy cząsteczkowej związków w mieszaninie. Wyznacza się ją w oparciu o analizę podobieństwa izoterm adsorpcji z tej wody związków oznaczonych poziomem utlenialności, ChZT lub OWO i izoterm adsorpcji z modelowych roztworów o stężeniu mierzo-nym poziomem utlenialności, ChZT czy OWO zbliżonym do stężenia badanej wody.

Wnioski

1. Przy obecnych tendencjach w zmianie skła-du i wzroście stężenia zanieczyszczeń dyspozy-cyjnych zasobów wód powierzchniowych, ujmowanych dla celów pitno-gospodarczych na-leży liczyć się z koniecznością powszechnego stosowania procesu adsorpcji. Problemy jakie w związku z tym powinny być rozwiązane, to uruchomienie w kraju masowej produkcji wę-gła aktywnego o odpowiednich własnościach, ewentualnie przeanalizowanie możliwości za-stosowania jego substytutów.
2. Dla prawidłowego zaprojektowania procesu wymagane jest każdorazowo przeprowadzenie

podstawowych testów adsorpcji w zakresie stę-żeń adsorbatów, spotykanych przy eksploatacji stacji uzdatniania wody.

LITERATURA

1. D. C. HAGER: Activated Carbon Used for Larg Scale in Water Treatment. Environmental Scien-ce and Technology (4) 1967 p. 287-291.
2. R. I. WOODWARD, K. A. DOSTAL, G. G. RO-BECK: Granular Activited Carbon Beds for Test and Odor Removal, JAWWA 56 (3) 1964 p. 287—295.
3. A. Y. HYNDSHAW: Activated Carbon to Remove Organic Compovnds from Water JAWWA 65 (5) 1972 p. 309.
4. G. GOMELLA: Emploov optimal du charbon actif. Technigues at Sciences Municipales L'Eau 68 (4) 1973 s. 151.
5. I. R. PERICH: Activated Carbon for Wastewater Treatment CRS Press, Inc — Boca Raton Flo-rida, 1981.
6. W. WEBER, J. C. MORRIS: Kinetics of adsorp-tion on Carbon from Solution Journal of the Sa-nitary Engineering Division, Proceedings of the American Society of Civil Engineerings 89 (4) 1963. p. 31.

W. Adamski

Adsorption problems in water technology

Fundamental problems dealth with when adsorption is included in the technological systems of water treat-ment, are discussed. Considered is the importance of selecting an appropriate treatment technology be-

fore the stream is passed to the adsorption system. Attention is also focused on adequate measures which should be taken in order to protect the sorption column against variations in the concentration of in-fluent pollutants. The effect of the type of adsorbate on the process efficiency is examined as well. Some basic models of adsorption are considered from the viewpoint of design.