

Wojciech Adamski
Andrzej M. Dziubek

ANALIZA PROCESU ADSORPCJI W UKŁADACH OCZYSZCZANIA WÓD POWIERZCHNIOWYCH

Zalety procesu adsorpcji są tak znaczne, a poprawa jakości wody po jego zastosowaniu tak istotna, że obecnie w żadnym projektowanym zakładzie oczyszczania wody powierzchniowej nie powinno pomijać się tego procesu.

Prawodawstwo USA narzuca konieczność stosowania adsorpcji w wodociągach ujmujących wodę powierzchniową. W Polsce jedyną, ale za to bardzo zasadniczą przeszkodą w powszechnym stosowaniu adsorpcji, jest brak produkcji na szeroką skalę węgla aktywnego o odpowiednich parametrach technologicznych.

W Stanach Zjednoczonych jest około czterdzieści zakładów produkujących węgle aktywne, przede wszystkim dla potrzeb uzdatniania i odnowy wody. W Polsce są dwa zakłady produkcji węgla aktywnego, z tym, że produkcja dla potrzeb technologii oczyszczania wody jest marginalna.

Mimo poważnych ograniczeń w możliwości stosowania adsorpcji na węglu aktywnym, prowadzone są w kraju liczne badania i analizy mające na celu ustalenie optymalnych parametrów projektowych i eksploatacyjnych oraz właściwości technologicznych sorbentów. W niniejszym artykule zaprezentowano wybrane matematyczne modele symulacji przebiegu procesu adsorpcji. Zwrócono uwagę także na towarzyszące adsorpcji procesy biologiczne, zachodzące na węglu aktywnym. Ustalono hipotetyczny przebieg procesu stanowiącego superpozycję adsorpcji i bioregeneracji w układach technologicznych uzdatniania, na przykładzie wody ze zbiornika Dobczyce.

Matematyczne podstawy analizy procesu adsorpcji

W zależności od układu, w jakim realizowany jest proces adsorpcji, do jego matematycznego opisu można zastosować równania kinetyki lub dynamiki adsorpcji. Najbardziej ogólnym modelem do opisu przebiegu procesu adsorpcji w układzie porcjowym jest model oparty o równanie pola stężeń adsorbentu w wewnętrznej strukturze adsorbentu:

$$\varepsilon_z \left(\frac{\partial c_i}{\partial t} \right)_L + \rho_w \left(\frac{\partial x}{\partial t} \right)_L = \varepsilon_z D_o \frac{\partial^2 c_i}{\partial L^2} + \rho_w D_n \frac{\partial^2 x}{\partial L^2} \quad (1)$$

w którym:

ε_z — porowatość cząstki adsorbentu,
 ρ_w — gęstość cząstki adsorbentu,

x — ilość zaadsorbowana na jednostkę masy adsorbentu,
 c_i — stężenie adsorbentu w wewnętrznej strukturze adsorbentu,
 L — głębokość wnikania cząsteczek adsorbentu,
 t — czas trwania procesu,
 D_e — współczynnik dyfuzji efektywnej (porowej),
 D_p — współczynnik dyfuzji powierzchniowej.

Kolejnymi elementami modelu są równania bilansu masy adsorbentu oraz izotermy adsorpcji. Przy założeniu, że czynnikami limitującymi przebieg procesu są wszystkie możliwe mechanizmy dyfuzyjne, a więc dyfuzja zewnętrzna, porowa i powierzchniowa, a także przyjmując stężeniową niezależność równoważnego współczynnika dyfuzji (D_r) dla układu adsorpcyjnego opisanego nieliniową izotermą adsorpcji:

$$D_r = f(D_e; D_p) \quad (2)$$

oraz wynikający z tego ostatniego założenia fakt stężeniowej zależności współczynnika dyfuzji powierzchniowej (D_p):

$$D_p = f \left(D; \exp \frac{x}{x_o} \right) \quad (3)$$

D — współczynnik dyfuzji molekularnej,
 $x_o = f(c_o)$ — maksymalna zdolność adsorpcji,

ogólny model adsorpcji dla układu porcjowego, przy przyjęciu odpowiednich założeń początkowych i brzegowych do rozwiązania równania pola stężeń, stanowią następujące równania:

$$c_i(L, t) = c_o \left\{ 1 - \frac{k_e/D_r}{Sh} L - \frac{2}{\gamma \left(1 - \frac{\sin 2\gamma}{2\gamma} \right)} \sin \frac{2\gamma}{d} \times \right. \\ \left. \times L \exp(-\gamma^2 Fo) \right\} \quad (4)$$

$$\frac{\Delta c_e}{\Delta t} = - \frac{24 W}{\rho_w V d^2} D_r \Delta c_i \quad (5)$$

$$x = f(c)_T \quad (6)$$

w równaniach tych:

k_e — współczynnik zewnętrznego przenoszenia masy adsorbentu definiowany równaniem:

$$k_e = \frac{2D}{d \left(\sqrt[3]{\frac{V \rho_w}{W} - 1} \right)} \quad (7)$$

γ — parametr modelu wyznaczony metodą prób z równania:

$$\gamma \text{ctg} \gamma = -\text{Sh} \quad (8)$$

Sh — kryterialna liczba Sherwooda,

$$\text{Sh} = \frac{k_e \cdot d/2}{D_r} \quad (9)$$

Fo — kryterialna liczba Fouriera,

$$\text{Fo} = \frac{D_z \cdot t}{\left(\frac{d}{2}\right)^2} \quad (10)$$

d — miarodajna średnica cząstki absorbentu,
D_z — zmodyfikowany równoważny współczynnik dyfuzji,

c_e — stężenie adsorbentu w roztworze otaczającym cząstkę adsorbentu,

W — ilość węgla aktywnego,

V — objętość roztworu.

Dla układu adsorpcyjnego opisanego wypukłą izotermą adsorpcji typu Langmuira, w zależności od zakresu stężeń adsorbentu, zmianie ulega wartość współczynnika D_z:

$$D_z = f[D_r; c_e \in (0; c_o)] \quad (11)$$

przy czym równoważny współczynnik dyfuzji określony jest równaniem:

$$D_r = D \left(0,5 \varepsilon_z^2 + 0,196 q_w \frac{x_m b}{1 + b c_o} \right) \quad (12)$$

gdzie:

x_m — ilość zaadsorbowana w monowarstwie,
b — parametr izotermy adsorpcji Langmuira,
c_o — początkowe stężenie adsorbentu.

Współczynnik zewnętrznego przenoszenia masy adsorbentu i równoważny współczynnik dyfuzji są w funkcji między innymi uśrednionego współczynnika dyfuzji (D) dla mieszaniny wieloskładnikowej. Jego wartość określona jest z formuły wynikającej z równania Stokesa-Ensteina oraz z empirycznej formuły określającej wartość zastępczego rozmiaru cząstek adsorbentu w mieszaninie wieloskładnikowej. Po uwzględnieniu wartości stałych w równaniu Stokesa-Ensteina, formuła na wartość parametru D przyjmuje postać:

$$D = 9,97 \cdot 10^{-12} T \left[\left(\gamma_z \frac{x_m}{c_o} \right)^{\delta_z} + 80 \right]^{-1/3} \quad (13)$$

Parametry γ_z i δ_z wyznaczone są zgodnie z metodą zaprezentowaną w pracach [1—3].

Traktując kolumnę węgla aktywnego jako szereg reaktorów porcjowych, można zaadaptować zaprezentowany matematyczny model symulacji krzywych kinetycznych do symulacji izoplan kolumn sorpcyjnych. Przy tej adaptacji zmianie musi ulec formuła określająca współczynnik zewnętrznego przenoszenia masy adsorbentu:

$$k_e = 2D \left\{ d \left[\left(\frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} \right)^{1/3} - 1 \right] \right\}^{-1} \quad (14)$$

Z powyższego równania wynika, że adaptacja tego modelu może być dokonywana jedynie dla złóż sta-

cyjnych o porowatości warstwy ε > 0,5 oraz dla układu ze złożami adsorpcyjnymi w ekspansji.

Objętość reaktora równa jest iloczynowi przekroju poprzecznego kolumny (F) i wysokości frontu adsorpcji (h). Zatem ilość węgla w reaktorze wynosi:

$$W = F \cdot h \cdot q_w \cdot (1 - \varepsilon) \quad (15)$$

a objętość wody w reaktorze:

$$V = F \cdot h \cdot \varepsilon \quad (16)$$

Czas kontaktu wody z węglem w reaktorze wynosi:

$$t = h \cdot V_p^{-1} \quad (17)$$

a czas pracy reaktora o wysokości h:

$$t_r = t \cdot \frac{x}{x_1} \quad (18)$$

Parametr x jest to zdolność adsorpcji w stanie równowagi z wymaganym na odpływie z kolumny (reaktora) stężeniem c_e i określony jest równaniem:

$$x = \frac{x_m b c_e}{1 + b c_e} \quad (19)$$

Parametr x₁ określa ilość adsorbentu zaadsorbowaną przez węgiel w reaktorze przy czasie kontaktu wynikającym z prędkości przepływu (V_p). Parametr ten określa zależność:

$$x_1 = \frac{(c_o - c_e) \varepsilon}{(1 - \varepsilon) q_w} \quad (20)$$

Algorytm obliczeń kolumny sorpcyjnej przedstawiono na rysunku 1.

Innym wartym rozpropagowania modelem symulacji procesu adsorpcji jest model oparty na równaniu dynamiki adsorpcji. Model ten stanowi układ następujących równań:

— równania wysokości frontu adsorpcji:

$$h = - \frac{V_p + \sqrt{V_p^2 + 4 D_h k_g}}{2 k_g} \ln \left[\frac{b c}{1 + b c_o} \right] \quad (21)$$

w którym:

D_h — współczynnik dyfuzji hydraulicznej,
k_g — ogólny współczynnik przenoszenia masy adsorbentu,

— równania prędkości migracji frontu sorpcji w dół kolumny:

$$u = \frac{V_p \cdot c_o}{c_o + x_o \cdot q_w} \quad (22)$$

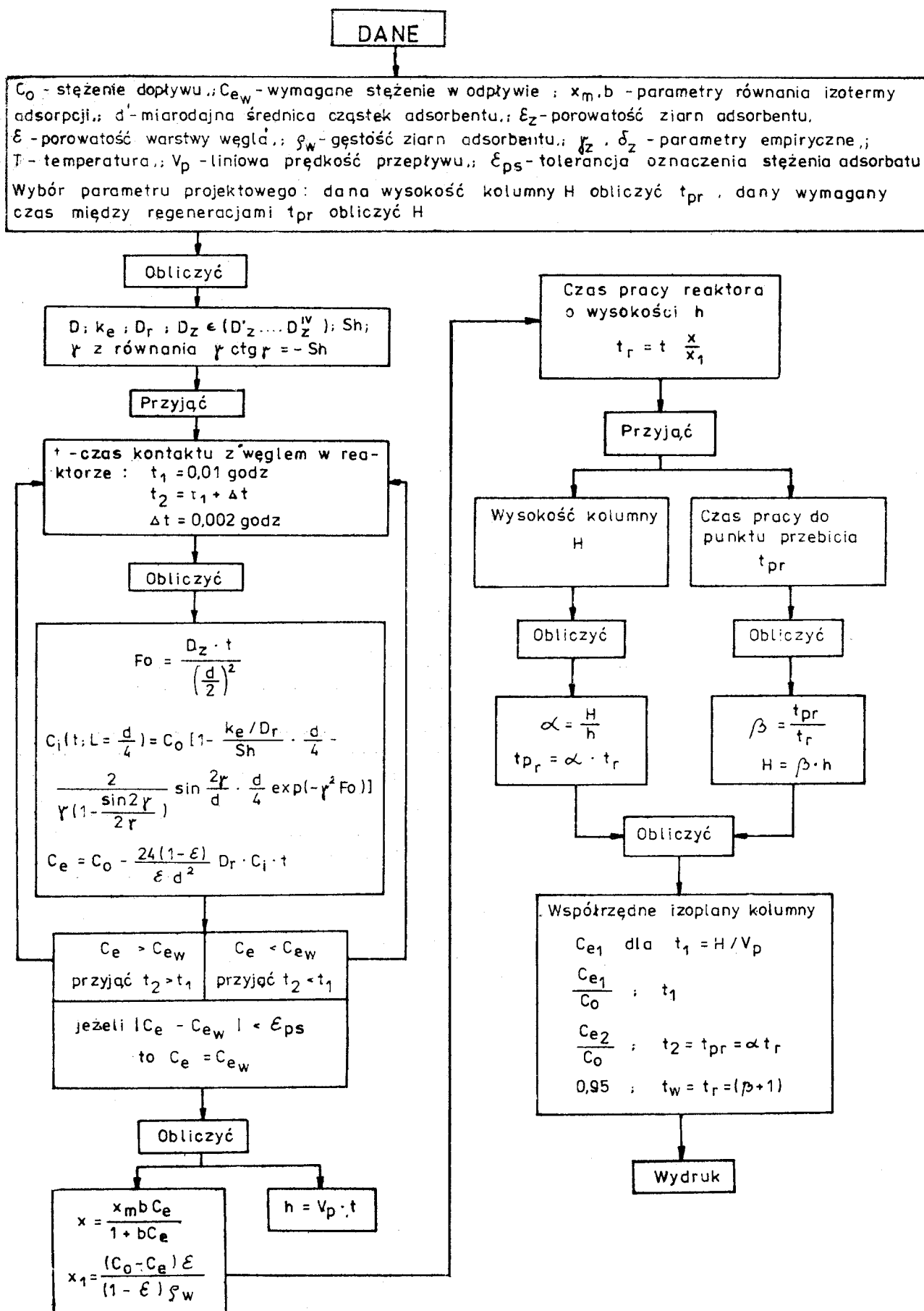
w którym:

x_o = f(c_o) = $\frac{x_m b c_o}{1 + b c_o}$ — maksymalna zdolność adsorpcji przypadająca na jednostkę masy adsorbentu,

— równań określających czas pojawiania się w odpływie z kolumny założonych stężeń adsorbentu:

$$c = c_{\min}; \quad t = H \cdot V_p \quad (23)$$

$$c = c_i; \quad t_1 = \left[H + h_1 \left(\frac{u}{V_p} - 1 \right) \right] u^{-1}; \quad h_1 = f(c_1) \quad (24)$$



Rys. 1. Algorytm obliczeń kolumny sorpcyjnej

$$c = c_2; \quad t_2 = \left[H + h_2 \left(\frac{u}{V_p} - 1 \right) \right] u^{-1}; \quad h_2 = f(c_2) \quad (25)$$

$$c = 0,9 \quad c_0; \quad t_c = \left[H + h_c \left(\frac{u}{V_p} - 1 \right) \right] u^{-1}; \quad h_c = f(0,9c_0) \quad (26)$$

Parametry modelu: współczynnik dyfuzji hydraulicznej (D_h) oraz ogólny współczynnik przenoszenia masy (k_g) definiują równania:

$$D_h = 0,0833 \left(\frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} \right)^2 d \cdot j_D \cdot V_p \cdot Sc^{-2/3} \quad (27)$$

Moduł wnikania masy (j_D) dla zakresu liczb Reynoldsa $10^{-2} < Re < 3 \cdot 10^4$ określa równanie korelacyjne:

$$j_D = \frac{1,957}{Re^{0,822}} + \frac{1,685}{Re^{0,444}} \quad (28)$$

Kryterialne liczby Schmidta i Reynoldsa definiowane są następująco:

$$Sc = \frac{\eta}{\rho \cdot D} \quad (29)$$

$$Re = \frac{V_p \cdot d \cdot \rho}{\eta(1 - \varepsilon)} \quad (30)$$

gdzie:

η — dynamiczna lepkość roztworu,
 ρ — gęstość roztworu.

$$k_g = \frac{144 D \cdot \varepsilon_z (1 - \varepsilon)^3}{d^3 [\varepsilon \varepsilon_z + 2(1 - \varepsilon)^4]} \quad (31)$$

Symulacja izoplany kolumn sorpcyjnych

Parametry modeli ustalono dla układu adsorpcyjnego: węgiel aktywny AG — rozpuszczone sorbowalne związki mierzone jako OWO, występujące w wodzie zbiornika Dobczyce po procesie koagulacji. Badana woda charakteryzowała się następującym składem:

pH	— 7,5,
barwa	— 5 gPt/m ³ ,
mętność	— 60 g/m ³ ,
zasadowość	— 2 val/m ³ ,
utlenialność	— 4 gO ₂ /m ³ ,
OWO	— 7 gC/m ³ .

Po koagulacji dawką 80 gAl₂(SO₄)₃·18H₂O/m³ skład wody przedstawiał się następująco:

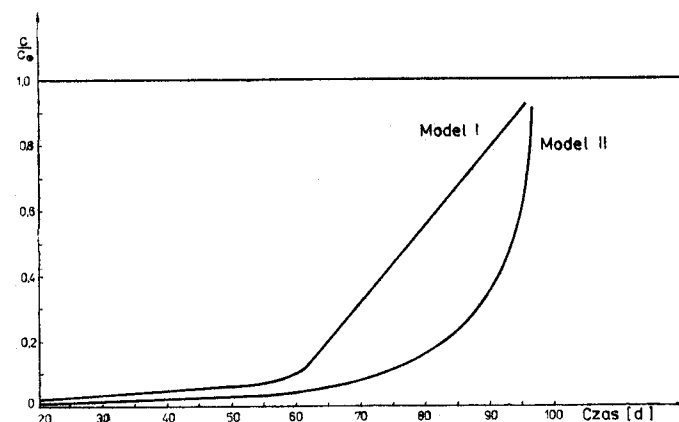
mętność	— 3 g/m ³ ,
utlenialność	— 3 gO ₂ /m ³ ,
OWO	— 4,7 gC/m ³ .

Wartość współczynnika dyfuzji normalnej (D) dla układu: woda surowa (OWO = 7 gC/m³) — węgiel formowany AG wynosi $D = 4,57 \cdot 10^{-10}$ m²/s, nato-

miast dla układu: woda po koagulacji siarczanem glinu dawką 80 g/m³ (OWO = 4,7 gC/m³) — węgiel AG współczynnik $D = 6,33 \cdot 10^{-10}$ m²/s.

Dla wody po koagulacji parametry modelu pierwszego, przy założeniu, że porowatość złoża wynosi $\varepsilon = 0,55$, przedstawiają się następująco: $k_g = 9,0 \cdot 10^{-7}$ m/s; $D_r = 3,4 \cdot 10^{-7}$ m²/s. Parametry drugiego modelu wynoszą ($\varepsilon = 0,45$): $k_g = 3,81 \cdot 10^{-8}$ s⁻¹; $D_h = 1,19 \cdot 10^{-9}$ m²/s. Parametry empiryczne γ_z i δ_z wynoszą odpowiednio: 13,51 oraz 2,38.

Symulowano izoplany kolumn sorpcyjnych o wysokości warstwy węgla aktywnego $H = 4$ m, przy liniowej prędkości przepływu $V_p = 5$ m/h. Porowatość warstwy węgla przy symulowaniu procesu modelem pierwszym przyjęto $\varepsilon = 0,55$, natomiast przy symulowaniu modelem drugim $\varepsilon = 0,45$. Przebiegi izoplany ilustruje rysunek 2.

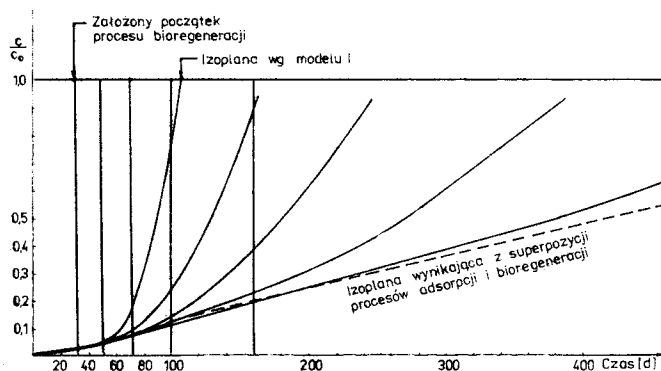


Rys. 2. Izoplany symulowane modelem I i II

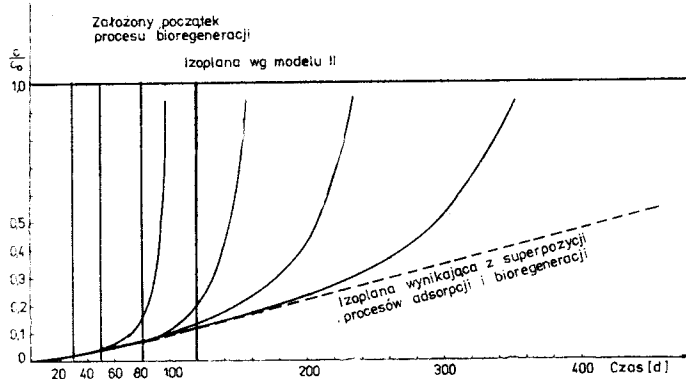
W rzeczywistości proces adsorpcji w układzie technologicznym oczyszczania wody powierzchniowej przebiega inaczej, niż to wynika z matematycznych modeli procesu. Po paru tygodniach pracy kolumny gwałtownie wzrasta ilość mikroorganizmów w złożu i następuje proces tzw. bioregeneracji węgla aktywnego. Procesy adsorpcji i biodegradacji zanieczyszczeń przebiegają równolegle. Prędkość, z jaką przebiega bioregeneracja zwiększa się wraz ze wzrostem obciążenia złoża węglowego. Zatem z punktu widzenia bioregeneracji, która jest procesem korzystnym, można zwiększyć liniową prędkość przepływu do takiej wartości, która zapewni, że czas przebiecia kolumny wyznaczony z matematycznych modeli procesu będzie dłuższy niż czas niezbędny do rozwoju mikroorganizmów.

Dane literaturowe [5] podają, że 70÷80% sorbowalnych związków organicznych rozpuszczonych w wodzie ulega procesowi całkowitej biodegradacji do CO₂. Przyjmując średnią wartość udziału biodegradowalnych sorbowalnych związków występujących w wodzie, sporządzono hipotetyczne izoplany, których przebiegi wynikają z superpozycji procesów adsorpcji i bioregeneracji (rys. 3, 4).

Niekorzystnym aspektem procesów biologicznych zachodzących na złożu sorpcyjnym jest możliwość rozwoju bakterii patogennych oraz przedostawania się do odpływu toksycznych produktów metabolizmu. Efekt bioregeneracji powoduje jednak znaczne wydłużenie czasu pracy kolumny.



Rys. 3. Izoplana biologicznie aktywnego złoża sorpcyjnego, wyznaczona w oparciu o model I



Rys. 4. Izoplana biologicznie aktywnego złoża sorpcyjnego, wyznaczona w oparciu o model II

Podsumowanie

Zaprezentowano matematyczny model symulacji procesu adsorpcji w układzie porcjowym oraz jego adaptację do projektowania procesu w układzie

przepływowym. Omówiono również model dynamiki adsorpcji pozwalający na prognozowanie rozkładu stężeń w kolumnie sorpcyjnej w każdym momencie jej pracy. Zwrócono również uwagę na konieczność uwzględnienia w układach adsorpcyjnych uzdatniania wody powierzchniowej procesu bioregeneracji węgla aktywnego. Dobór parametrów projektowych procesu adsorpcji powinien zagwarantować możliwość zainicjowania procesów biologicznych na złożu przed uzyskaniem punktu przebiecia kolumny adsorpcyjnej.

LITERATURA

1. W. ADAMSKI: Analiza zjawisk przenoszenia masy w układach adsorpcyjnych oczyszczania wody. Prace Naukowe Instytutu Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej, Seria: Monografie nr 29, Wrocław 1988.
2. W. ADAMSKI, A. L. KOWAL: Modified models of dynamics and kinetics of adsorption: possible application to the design and control of adsorption as a unit process in systems for water treatment and reuse. Environment Protection Engineering, No 1, 1987.
3. W. ADAMSKI: Ocena przydatności modeli kinetyki adsorpcji dla potrzeb projektowania systemów uzdatniania i odnowy wody. Mat. III symp. „Węgiel aktywny — problemy badawcze i wdrożeniowe w gospodarce wodnej”, Kraków 1987.
4. W. ADAMSKI, A. M. DZIUBEK: Projektowanie filtrów sorpcyjnych do oczyszczania wody. Mat. XVII Sem. Projektantów Wodociągów, Zakopane 1986.
5. S. BIŁOZOR, Z. SOZAŃSKA: Wpływ ozonu na procesy biodegradacji i nitrifikacji w biologicznie aktywnych filtrach węglowych. Mat. III symp. „Węgiel aktywny — problemy badawcze i wdrożeniowe w gospodarce wodnej”, Kraków 1987.

ANALYSIS OF ADSORPTION PROCESS IN SURFACE WATER TREATMENT SYSTEMS

The principles to a mathematical analysis of adsorption with respect to the utility of the process in surface water treatment are discussed. The considerations are corroborated by the data sets from impoundment lake water treat-

ment plant Dobczyce. The diffusion and kinetic parameters of the process have been established on the basis of laboratory tests. The processes in the sorption columns have been simulated in through-flow systems. The biochemical processes in the activated carbon bed are also considered. The developed mathematical models of sorption process are usefull for adsorption process designing.