

Wojciech Adamski

## Symulacja izoplan biologicznie aktywnych kolumn sorpcyjnych w układach technologicznych oczyszczania wody

Poziom zanieczyszczenia wód powierzchniowych ujmowanych dla celów pitno-gospodarczych wymusza stosowanie rozbudowanej technologii oczyszczania, której integralnym elementem jest proces adsorpcji na węglu aktywnym. Jest to proces efektywny w stosunku do większości występujących w wodach naturalnych rozpuszczonych związków organicznych. Średnio 70÷80% sorbowalnych związków podlega procesowi utleniania na drodze biologicznej [1]. Przy stworzeniu odpowiednich warunków tlenowych i temperaturowych w złożu węgla aktywnego, po kilku tygodniach jego pracy następuje masowy rozwój mikroorganizmów, które powodują biodegradację adsorbentu i proces tzw. bioregeneracji węgla aktywnego. Procesy adsorpcji i biodegradacji przebiegają od tego momentu równolegle. Biologiczne procesy zachodzące na złożu powodują wielokrotne odnawianie jego pojemności sorpcyjnej, a przez to znaczne wydłużenie cyklu pracy kolumn między kolejnymi regeneracjami.

Dla kontrolowanego przebiegu bioregeneracji węgla aktywnego bardzo istotny jest właściwy dobór procesów technologicznych poprzedzających adsorpcję. Z tego punktu widzenia bardziej korzystne jest wstępne ozonowanie niż wstępne chlorowanie, produkty którego są zarówno gorzej sorbowalne, jak również mniej podatne na proces biodegradacji. Z kolei ozon zmienia strukturę adsorbentu, czyniąc go bardziej podatnym na adsorpcję; zapewnia też występowanie w złożu korzystnych warunków tlenowych [2].

Proces biodegradacji adsorbentu, jakkolwiek korzystny z punktu widzenia ekonomiki procesu adsorpcji, może powodować przedostawanie się do odpływu

toksycznych produktów metabolizmu. Nie można również wykluczyć możliwości rozwoju na złożu organizmów patogennych. Dlatego też na końcu układu technologicznego należy przewidzieć możliwość okresowego zwiększenia dawki środka dezynfekującego.

Możliwość przewidywania zmian stężenia adsorbentu w odpływie z kolumny sorpcyjnej pozwala na racjonalne projektowanie i sterowanie przebiegiem procesu. W pracy zaprezentowano analityczno-graficzną metodę symulacji przebiegu krzywych przebiecia kolumn sorpcyjnych w oparciu o matematyczny model dynamiki adsorpcji, z uwzględnieniem efektów bioregeneracji węgla aktywnego.

### Matematyczny model dynamiki adsorpcji

Do momentu zainicjowania procesu biodegradacji adsorbentu, adsorpcja przebiega zgodnie z prawami dynamiki procesu. Do opisu adsorpcji w początkowej fazie zaproponowano matematyczny model, którego podstawowym elementem jest równanie rozkładu adsorbentu w warstwie węgla równej wysokości frontu adsorpcji:

$$\frac{c - c^*}{c_0 - c^*} = \exp \left( - \frac{2k_g \cdot h}{V_p + \sqrt{V_p^2 + 4D_h \cdot k_g}} \right) \quad (1)$$

Dla układu adsorpcyjnego, którego stan równowagi dynamicznej opisany jest równaniem izotermi Langmuira i przy wykorzystaniu równania linii operacyjnej Zeldowicza, równanie powyższe ulega modyfikacji do postaci:

$$h = - \frac{V_p + \sqrt{V_p^2 + 4D_h \cdot k_g}}{2k_g} \ln \left| \frac{b c}{1 + b c_0} \right| \quad (2)$$

Wykorzystanie powyższego równania oraz równania określającego szybkość migracji frontu sorpcji pozwala na symulację przebiegu izoplan kolumn sorpcyj-

nych. Formuła określająca szybkość migracji frontu wg Wilsona przedstawia się następująco:

$$u = \frac{V_p \cdot c_0}{c_0 + x_0 \cdot \rho_w} \quad (3)$$

Przy określonych warunkach prowadzenia procesu (wysokość kolumny, granulometria złoża, rodzaj i początkowe stężenie adsorbentu, parametry izotermy adsorpcji, warunki hydrodynamiczne panujące w złożu) z przekształconej formy równania (2) wyznacza się minimalne stężenie, jakie można uzyskać po adsorpcji na początku procesu:

$$c = \frac{1 + b \cdot c_0}{b} \exp \left( - \frac{2 k_g \cdot H}{V_p + \sqrt{V_p^2 + 4 D_h \cdot k_g}} \right) \quad (4)$$

Następnie dla założonych stężeń odpływu  $c \in (c = c_{\min}; c = 0,9 c_0)$  wyznacza się czasy, po jakich te stężenia będą się ukazywać w odpływie z kolumny:

$$c = c_{\min}; \quad t = H \cdot V_p^{-1} \quad (5)$$

$$c = c_1; \quad t_1 = \left[ H + h_1 \left( \frac{u}{V_p} - 1 \right) \right] u^{-1}; \quad h_1 = f(c_1) \quad (6)$$

$$c = c_2; \quad t_2 = \left[ H + h_2 \left( \frac{u}{V_p} - 1 \right) \right] u^{-1}; \quad h_2 = f(c_2) \quad (7)$$

$$c = 0,9c_0; \quad t_c = \left[ H + h_c \left( \frac{u}{V_p} - 1 \right) \right] u^{-1}; \quad h_c = f(0,9c_0) \quad (8)$$

Podstawą do wykorzystania modelu jest znajomość współczynnika dyfuzji hydraulicznej ( $D_h$ ) oraz ogólnego współczynnika przenoszenia masy ( $k_g$ ) [3].

## Wyznaczenie parametrów modelu

Współczynnik dyfuzji hydraulicznej wyznaczony jest na podstawie równania definiującego moduł wnikanias masy ( $j_D$ ):

$$j_D = St \cdot Sc^{2/3} \quad (9)$$

$$j_D = \frac{k'_e}{V_p} (1 - \epsilon) Sc^{2/3} \quad (10)$$

oraz równania określającego współczynnik zewnętrznego przenoszenia masy adsorbentu w kierunku przepływu, które dla warstwy adsorbentu modelowanego prostoliniowymi kapilarami ma następującą postać:

$$k'_e = 12 \frac{D_h (1 - \epsilon)}{\epsilon^2 \cdot d} \quad (11)$$

Po przekształceniu równań (10) i (11) uzyskano formułę określającą wartość współczynnika dyfuzji hydraulicznej:

$$D_h = 0,0833 \left( \frac{\epsilon}{1 - \epsilon} \right)^2 \cdot d \cdot j_D \cdot V_p \cdot Sc^{-2/3} \quad (12)$$

Wartość modułu wnikanias masy wyznaczono z korelacyjnego równania Dwivedi i Upadhyaya, które obowiązuje dla stosunkowo szerokiego zakresu liczby Reynoldsa ( $10^{-2} < Re < 3 \cdot 10^6$ ):

$$j_D = \frac{1,957}{Re^{0,822}} + \frac{1,685}{Re^{0,444}} \quad (13)$$

Ogólny współczynnik przenoszenia masy zdefiniowano równaniem:

$$k_g = \left( k_e^{-1} + k_i^{-1} + \frac{D_h}{V_p^2} \right)^{-1} \quad (14)$$

Uwzględniając fakt, że przy powszechnie stosowanych obciążeniach kolumn węglowych iloraz  $D_h/V_p^2$  jest pomijalnie mały w stosunku do pozostałych składników oraz wprowadzając definicje współczynników zewnętrznego i wewnętrznego przenoszenia masy adsorbentu, uzyskano następującą postać równania:

$$k_g = \frac{144 D \cdot \epsilon_z (1 - \epsilon)^3}{d^2 [\epsilon \epsilon_z + 2 (1 - \epsilon)^4]} \quad (15)$$

Parametry modelu są w funkcji współczynnika dyfuzji molekularnej definiowanego np. równaniem Stokesa-Einsteina:

$$D = \frac{K \cdot T}{3\pi \cdot \eta \cdot d_a} \quad (16)$$

Analityczne wyznaczenie współczynnika  $D$  w oparciu o powyższy wzór wymaga ustalenia rozmiarów cząsteczek adsorbentu ( $d_a$ ). Ponieważ woda po różnych procesach uzdatniania jest mieszaniną wielu różnych substancji organicznych o różnej podatności na adsorpcję i różnych rozmiarach cząsteczek, dlatego też wprowadzono pojęcie zastępczego współczynnika dyfuzji molekularnej, który w sposób uśredniony charakteryzuje właściwości adsorpcyjne układu. Przyjmując, że przybliżenie:

$$\sqrt[3]{\rho_a} = \sim 1 \quad (17)$$

obarczone jest nieistotnie małym błędem, średni rozmiar cząsteczek adsorbentu przy założeniu ich kulistości opisuje formuła:

$$d_a = \sqrt[3]{\frac{6 Me}{\pi \cdot N \cdot \rho_a}} \quad (18)$$

Zastępczą masę cząsteczkową ( $Me$ ) zdefiniowano jako masę cząsteczkową takiego adsorbentu modelowego o początkowym stężeniu mierzonym poziomem OWO, którego parametry sorpcji są identyczne z parametrami mieszaniny adsorbentów o początkowym OWO jak dla roztworu modelowego [4].

**Tabela 1. Charakterystyka węgla aktywnego Norit**

| Struktura porów  | Objętość<br>cm <sup>3</sup> /g | Powierzchnia<br>m <sup>2</sup> /g |
|------------------|--------------------------------|-----------------------------------|
| Ultramikropory   | 0.055                          | 144                               |
| Mikropory        | 0.230                          | 460                               |
| Mezopory         | 0.249                          | 158                               |
| Makropory        | 0.802                          | 2.2                               |
| Suma             | 1.336                          | 764.2                             |
| Gęstość w wodzie | 1,92 g/cm <sup>3</sup>         |                                   |
| Porowatość       | $\epsilon_L = 0,1764$          |                                   |

$$\frac{\mathbf{x}_m}{c_0} = f(\text{Me}) \quad (19)$$

$$Me = \left( 10 \frac{x_m}{c_0} \right)^{2.65} + 80 \quad (20)$$

### Ustalenie hipotetycznego przebiegu izoplany

Adsorpcja jako proces w swojej istocie dyfuzyjny, zależy od czasu kontaktu roztworu z węglem aktywnym. Zatem z punktu widzenia dynamiki adsorpcji należałoby stworzyć takie warunki pracy, aby ten czas maksymalnie wydłużyć. Natomiast prędkość, z jaką przebiega biodegradacja zwiększa się wraz ze wzrostem obciążenia złoża węglowego. Zatem z punktu widzenia biodegradacji, która jest procesem korzystnym, liniową prędkość przepływu można zwiększyć.

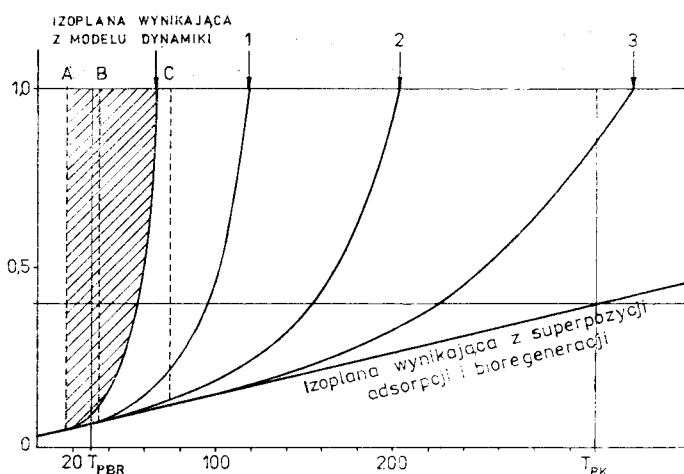
Jako graniczną wartość prędkości należy przyjąć taką wartość, przy której czas przebiecia kolumny wy-

znaczony z modelu dynamiki będzie dłuższy niż czas niezbędny do rozwoju mikroorganizmów i zapoczątkowania procesu bioregeneracji.

Dla badanej wody ( $c_0 = 5 \text{ g C/m}^3$ ), przy założonych warunkach hydrodynamicznych ( $V_p = 7,5 \text{ m/h}$ ) i wysokości warstwy węgla  $H = 4 \text{ m}$ , przyjęte dopuszczalne stężenie w odpływie  $c = 2 \text{ g C/m}^3$  uzyskuje się po 56,5 d.

Sposób konstruowania izoplany biologicznie aktywnego złoża sorpcyjnego zaprezentowano na rysunku 1. W momencie rozpoczęcia procesu bioregeneracji, który przyjęto po miesiącu pracy złoża, nastąpi odblokowanie pojemności sorpcyjnej węgla. Wartość możliwej do odblokowania pojemności ilustruje powierzchnia zawarta między izoplaną wynikającą z dynamiki adsorpcji, linią równoległą do osi czasu przechodzącą przez punkt na osi stężeń  $c/c_0 = 1$  oraz osią stężeń. Ponieważ podatna na biodegradację jest tylko określona ilość adsorbentu (w przypadku badanej wody przyjęto 70% związków mierzonych poziomem OWO), zatem tylko taki procent pojemności będzie odblokowany. Pojemność tę ilustruje powierzchnia zawarta między przerywaną linią A i izotermą adsorpcji, wynikającą z modelu dynamiki adsorpcji. Ponowne wykorzystanie tej pojemności ilustruje przebieg izoplany 1, przy czym powierzchnia zawarta między tą izoplaną a izoplaną wynikającą z dynamiki adsorpcji równa się powierzchni między linią A i izotermą wynikającą z dynamiki adsorpcji. Następnie odblokowywane zostają pojemności, których miernikami są pola zawarte między linią B i izoplaną 1, linią C i izoplaną 2, itd.

Z przebiegu uzyskanej izoplany ilustrującej superpozycję procesów adsorpcji i bioregeneracji wynika, że czas uzyskania punktu przebiecia wydłużony został około 5,5-krotnie w stosunku do izoplany wynikającej z dynamiki adsorpcji.



## Podsumowanie

Zaprezentowana metoda symulacji izoplan kolumn sorpcyjnych oparta jest o matematyczny model dynamiki adsorpcji i uwzględnia efekt bioregeneracji węgla aktywnego. Wykorzystanie tej metody wymaga ustalenia parametrów dyfuzyjnych i kinetycznych oraz stopnia podatności adsorbentu na biochemiczny rozkład. Parametry modelu dla procesu opisanego izotermą adsorpcji Langmuira wyznaczyć można w prostych testach laboratoryjnych, z uwzględnieniem pojęcia zastępczego współczynnika dyfuzji molekularnej, który w sposób uśredniony charakteryzuje właściwości adsorpcyjne układu.

## LITERATURA

1. S. BIŁOZOR, Z. SOZAŃSKA: Wpływ ozonu na procesy biodegradacji i nitryfikacji w biologicznie aktywnych filtrach węglowych. Mat. III symp. „Węgiel aktywny — problemy badawcze i wdrożeniowe w gospodarce wodnej”, BPBK, Kraków 1987.
2. A. L. KOWAL: O adsorpcji. Ochrona środowiska, nr 2—3 (32—33), 1987.
3. W. ADAMSKI, M. SOZAŃSKI: Models of activated carbon adsorption phenomena in advanced sewage treatment. Environment Protection Engineering, No. 2—4, 1981.
4. W. ADAMSKI: Analiza zjawisk przenoszenia masy w układach adsorpcyjnych oczyszczania wody. Prace Naukowe Inst. Inż. Ochr. Środow. Politechniki Wrocławskiej, seria: Monografie nr 29, Wrocław 1988.

## Oznaczenia

- $b$  — parametr izotermy adsorpcji Langmuira
- $c$  — stężenie adsorbentu
- $c_0$  — początkowe stężenie adsorbentu
- $c^*$  — równowagowe stężenie adsorbentu
- $d_a$  — średnica cząsteczki adsorbentu
- $d$  — miarodajna średnica ziarn adsorbentu
- $D$  — współczynnik dyfuzji molekularnej
- $D_h$  — współczynnik dyfuzji hydraulicznej
- $h$  — wysokość frontu sorpcji
- $H$  — wysokość warstwy sorbentu
- $j_0$  — moduł wnikanía masy
- $K$  — stała Boltzmanna
- $k_e$  — współczynnik zewnętrznego przenoszenia masy
- $k_g$  — ogólny współczynnik przenoszenia masy
- $k_i$  — współczynnik wewnętrznego przenoszenia masy
- $k'_e$  — współczynnik zewnętrznego przenoszenia masy w kierunku przepływu
- $Me$  — zastępcza masa cząsteczkowa adsorbentu
- $N$  — liczba Avogadra
- $Re$  — liczba Reynoldsa
- $Sc$  — liczba Schmidta
- $St$  — liczba Stanton
- $T$  — temperatura bezwzględna
- $u$  — szybkość migracji frontu sorpcji
- $V_p$  — prędkość przepływu przez złożę
- $x_m$  — ilość zaadsorbowana w monowarstwie przypadająca na jednostkę objętości adsorbentu
- $x_0 = f(c_0)$  — maksymalne stężenie w fazie adsorbentu
- $\varepsilon$  — porowatość warstwy adsorbentu
- $\varepsilon_z$  — porowatość ziarna adsorbentu
- $\eta$  — współczynnik lepkości dynamicznej
- $\varrho_a$  — gęstość cząsteczki adsorbentu
- $\varrho_w$  — gęstość cząstki adsorbentu

# SIMULATION OF THE BREAK-THROUGH CURVES FOR BIOLOGICALLY ACTIVATED ADSORPTION COLUMNS IN WATER TREATMENT PLANTS

A method of predicting the course of the adsorption process for the needs of water treatment is presented. In

this method use is made of a mathematical model which not only describes the dynamic of adsorption, but also includes the bioregeneration effect. The diffusion and kinetic parameters of the model have been determined by laboratory tests and have been calculated in terms of analytical formulas. The adsorbate biodegradability is another major parameter which should be determined by laboratory tests.