

Małgorzata Szlachta, Wojciech Adamski

Modelowanie skuteczności procesu adsorpcji na pylistym węglu aktywnym w układzie technologicznym oczyszczania wody

Wody powierzchniowe stanowią złożone układy heterogeniczne, charakteryzujące się zmiennością składu fizyczno-chemicznego i dużą różnorodnością występujących w nich zanieczyszczeń, zarówno pochodzenia naturalnego, jak i antropogenicznego. Problem skutecznego usuwania substancji organicznych z wód ujmowanych do celów wodociągowych został dostrzeżony wiele lat temu, jednakże ze względu na jego złożoność jest wciąż aktualny i stanowi przedmiot licznych badań [1–3]. Naturalne związki organiczne co prawda nie stanowią bezpośredniego zagrożenia zdrowia człowieka, jednak ze względu na niebezpieczeństwo interakcji z innymi zanieczyszczeniami, np. metalami ciężkimi, a także ze względu na ryzyko powstawania ubocznych produktów dezynfekcji, ich skuteczne usuwanie z wody przeznaczonej do spożycia jest niezbędne. Wysoki stopień usunięcia substancji organicznych możliwy jest dzięki zastosowaniu wysokosprawnych technik oczyszczania wody, takich jak procesy membranowe czy sorpcja na granulowanym węglu aktywnym, jednakże ze względów ekonomicznych i technicznych ich zastosowanie często może być ograniczone, zwłaszcza w małych zakładach oczyszczania wody.

Włączenie adsorpcji na pylistym węglu aktywnym (PWA) do układu technologicznego może dać zadowalającą skuteczność oczyszczania wody przy stosunkowo małych kosztach inwestycyjnych. Jednakże efekty tego procesu zależą od wielu czynników, m.in. warunków prowadzenia procesu, rodzaju węgla aktywnego i właściwości usuwanych zanieczyszczeń organicznych [4–7]. Podatność związków organicznych na adsorpcję może zmieniać się w szerokim zakresie, a różnorodność substancji obecnych w wodach naturalnych sprawia, że ich adsorpcja jest zjawiskiem trudnym do opisanego. Trudności w opisie tego zjawiska wynikają dodatkowo z niejednorodności ziaren adsorbentów oraz z ograniczonych możliwości w uwzględnieniu superpozycji różnych oddziaływań w układach oczyszczania wody. Z tego względu problem optymalnego projektowania nowych i optymalizacji już istniejących układów oczyszczania wody z procesem adsorpcji na pylistym węglu aktywnym nabiera istotnego znaczenia. Możliwości opisu i modelowania tego zagadnienia stwarzają szansę na określenie kryteriów stosowalności adsorpcji na PWA oraz wyznaczenie parametrów procesowych istotnych w jej przebiegu.

W niniejszej pracy określono skuteczność usuwania frakcji organicznych z wody naturalnej metodą adsorpcji na pylistym węglu aktywnym. Jako miarę zawartości rozpuszczonych związków organicznych w oczyszczanej wodzie przyjęto zawartość rozpuszczonego węgla organicznego (RWO). Ponadto

sformułowano model matematyczny, pozwalający na określenie skuteczności adsorpcji substancji organicznych na PWA, zmieniającej się w zależności od dawki adsorbentu i czasu jego kontaktu z oczyszczaną wodą, natomiast w przypadku realizacji adsorpcji łącznie z koagulacją objętościową dodatkowym parametrem modelu była dawka koagulantu.

Materiały i metodyka badań

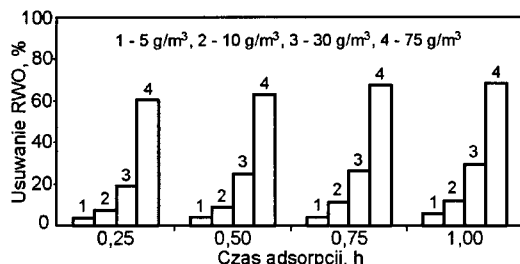
Skuteczność usuwania rozpuszczonych substancji organicznych określono na podstawie serii testów przeprowadzonych z użyciem naturalnej wody powierzchniowej z Odry, w której zawartość RWO wynosiła $3,07 \pm 3,40 \text{ gC/m}^3$. Pomiary RWO wykonano w próbkach wody przesączonych przez sączonek membranowy o średnicy porów $0,45 \mu\text{m}$, wykorzystując do tego celu analizator TOC-5050 (Shimadzu).

Zaprezentowane w pracy wyniki badań dotyczą testów wykonanych przy pH wody skorygowanym do 6,0. Testy przeprowadzono w układzie porcjowym z mieszaniem zawartości reaktora. Objętość analizowanej próbki wody w jednym reaktorze wynosiła 2 dm^3 . Proces adsorpcji na PWA realizowano przez 1 h, przy czym próbki pobierano po zakończeniu procesu oraz w trakcie jego trwania – po 15 min, 30 min i 45 min.

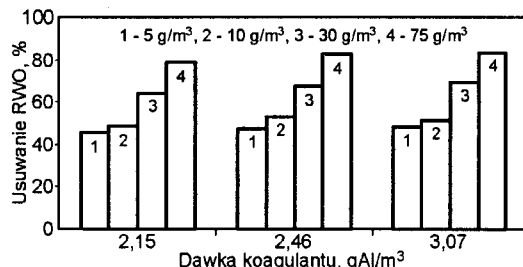
W badaniach wykorzystano pylisty węgiel aktywny Norit SA Super, wytwarzany z wyselekcjonowanych materiałów pochodzenia roślinnego i aktywowany parą wodną [8]. Adsorbent dawkowano w postaci zawiesiny w wodzie destylowanej. Jako koagulant zastosowano roztwór siarczanu glinu ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$), który dawkowano jednocześnie z adsorbentem. Testy procesu koagulacji–adsorpcji wykonano stosując 3 min szybkiego mieszania (200 obr./min) oraz 30 min flokulacji (30 obr./min), po czym próbki wody poddano 2-godzinnej sedymentacji. Zastosowano dawki PWA (d_{PWA}) w zakresie $5 \pm 75 \text{ g/m}^3$, natomiast koagulant (d_{K}) dawkowano w ilościach $2,15 \text{ gAl/m}^3$, $2,46 \text{ gAl/m}^3$ i $3,07 \text{ gAl/m}^3$.

Wyniki i dyskusja badań

Na podstawie przeprowadzonych badań określono skuteczność usuwania RWO metodą adsorpcji na PWA realizowanej jako wydzielony proces oraz łącznie z koagulacją objętościową. Zmiany skuteczności adsorpcji substancji organicznych przy różnych dawkach PWA przedstawiono na rysunku 1, natomiast sprawność usuwania RWO metodą koagulacji–adsorpcji, w zależności od dawek koagulantu i adsorbentu, przedstawiono na rysunku 2.



Rys. 1. Zmiana skuteczności adsorpcji w czasie do 1 h przy różnych dawkach PWA



Rys. 2. Zmiana skuteczności procesu koagulacja-adsorpcja przy różnych dawkach PWA

Wyniki badań wskazują na rosnącą skuteczność adsorpcji rozpuszczonych substancji organicznych wraz czasem kontaktu adsorbentu z oczyszczaną wodą (rys. 1). Niezależnie od zastosowanej dawki PWA, w ciągu pierwszych kilkunastu minut procesu sorbowała się zdecydowana większość związków organicznych. Stosując dawkę PWA równą 5 g/m^3 po 30 min zawartość RWO została zmniejszona o 3,4%, natomiast dawkując PWA w ilości 75 g/m^3 uzyskano nieco ponad 60% skuteczność procesu. Po tym czasie odnotowano wyraźne zmniejszenie szybkości adsorpcji, a kontynuacja procesu nie wpływała już w istotny sposób na jego sprawność. Ponadto większej ilości dawkowanego pylistego węgla aktywnego towarzyszyło zwiększenie stopnia usunięcia rozpuszczonych związków organicznych z wody, co było związane z większą dostępnością wewnętrznej struktury węgla do adsorpcji.

Podobną prawidłowość odnotowano stosując adsorpcję łącznie z koagulacją (rys. 2). Niezależnie od zastosowanej dawki koagulantu, większa ilość adsorbentu dała lepszą końcową sprawność procesu. Z analizy wpływu dawki użytego w badaniach koagulantu wynika, że wzrost jego ilości skutkował większą sprawnością usuwania RWO. Na przykład, dawka koagulantu $2,15 \text{ gAl/m}^3$ pozwoliła na zmniejszenie zawartości RWO w wodzie o 45,6% i 78,8%, odpowiednio przy dawkach PWA wynoszących 5 g/m^3 i 75 g/m^3 . Dawkując największą ilość koagulantu ($3,07 \text{ gAl/m}^3$), w zakresie zastosowanych dawek PWA, zaobserwowano przyrost sprawności procesu w stosunku do najmniejszej ilości użytego siarczanu glinu ($2,15 \text{ gAl/m}^3$) wynoszący średnio 3,8%.

Przedstawione wyniki badań wykorzystano do wyznaczenia współczynników empirycznych w sformułowanym modelu matematycznym skuteczności procesu adsorpcji substancji organicznych na pylistym węglu aktywnym. Skuteczność usuwania RWO metodą adsorpcji, realizowanej jako wydzielony proces, uzależniono od czasu kontaktu i dawki PWA, natomiast przy realizacji adsorpcji łącznie z koagulacją – dodatkowo od dawki koagulantu.

W zaprezentowanym modelu pojedyncze ziarno węgla aktywnego potraktowano jako swoistego rodzaju układ, w którym proces zachodzi w określonej objętości cieczy. Założono sferyczność zarówno cząstek adsorbentu, jak i objętości wody przypadającej na jedno jego ziarno. Ponadto przyjęto,

że cząstka adsorbentu usytuowana jest centralnie w objętości wody. Za miarodajną średnicę ziarna węgla przyjęto średnicę $d_{50}=15,8 \cdot 10^{-6} \text{ m}$, wyznaczoną na podstawie pomiarów wielkości cząstek adsorbentu [9]. Promień ziarna adsorbentu oznaczono symbolem r_{PWA} . Z kolei promień objętości wody otaczającej jedno ziarno PWA ($r_{\text{H}_2\text{O}}$) wyznaczono znając objętość oczyszczanej wody ($V_{\text{H}_2\text{O}}$) przypadającą na jedną cząstkę adsorbentu w stanie zhydratyzowanym. Promień ten zmieniał się w zależności od dawki adsorbentu, przy czym wraz ze wzrostem ilości dawkowanego PWA jego wartość malała. Wyniki wykonanych obliczeń zestawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Wyznaczenie promienia objętości wody przypadającej na ziarno pylistego węgla aktywnego

Dawka PWA (d_{PWA}) g/m^3	Liczba ziaren PWA w 2 dm^3 wody szt.	Objętość wody przypadająca na ziarno PWA ($V_{\text{H}_2\text{O}}$) m^3	Promień objętości wody przypadającej na ziarno PWA ($r_{\text{H}_2\text{O}}$) m
5	19.370.635	$1,032 \cdot 10^{-10}$	$2,911 \cdot 10^{-4}$
10	38.741.270	$5,162 \cdot 10^{-11}$	$2,310 \cdot 10^{-4}$
30	116.223.809	$1,721 \cdot 10^{-11}$	$1,602 \cdot 10^{-4}$
75	290.559.522	$6,883 \cdot 10^{-12}$	$1,180 \cdot 10^{-4}$

Analizując proces adsorpcji w układzie porcjowym należy wziąć pod uwagę rolę czynników kinetycznych dotyczących przepływu adsorbentu na zewnątrz cząstki adsorbentu i kinetyki nasycenia cząstek adsorbentu oraz czynników statycznych wpływających na stan równowagi adsorpcyjnej. Podstawowymi równaniami kinetyki procesów dyfuzyjnych w środowisku jednorodnym są prawa Ficka [10,11]. Do adsorpcji stacjonarnej, tzn. takiej, przy której rozkład stężenia dyfundującej substancji wzdłuż kapilary jest ustalony i nie zmienia się w czasie trwania procesu, odnosi się pierwsze prawo Ficka, które wykorzystano w zaproponowanym modelu matematycznym opisującym skuteczność adsorpcji na pylistym węglu aktywnym:

$$\frac{dm}{dt} = -D_m F \frac{dc}{dr} \quad (1)$$

w którym:

m – masa adsorbentu, g

t – czas dyfuzji, s

c – stężenie adsorbentu, g/m^3

r – droga dyfuzji, m

F – powierzchnia przekroju strumienia dyfuzji, m^2

D_m – współczynnik dyfuzji molekularnej, m^2/h

Definiując masę adsorbentu w postaci zależności:

$$m = (c_e - c_i)V \quad (2)$$

w której:

m – masa adsorbentu, g

c_e – końcowe stężenie adsorbentu, g/m^3

c_i – stężenie adsorbentu w filmie granicznym, g/m^3

V – objętość, m^3

równanie Ficka (1) przybrało następującą postać:

$$\frac{d}{dt}(c_e - c_i)V = -D_m F \frac{dc}{dr} \quad (3)$$

$$\frac{4}{3} r \frac{d}{dt}(c_e - c_i)dr = D_m dc \quad (4)$$

Po rozdzieleniu zmiennych i scałkowaniu lewej strony równania (4) w granicach od r_{H_2O} do r_{PAC} , a prawej w granicach od c_e do c_i oraz przy założeniu, że stężenie adsorbentu w filmie granicznym jest stałe, otrzymano zależność:

$$\frac{dc_e}{dt} = -\frac{3D_m}{2(r_{H_2O}^2 - r_{PWA}^2)}(c_e - c_i) \quad (5)$$

W równaniu (5) wyrażenie po prawej stronie definiuje współczynnik szybkości przenoszenia masy adsorbentu (K), określający dyfuzyjność układu i jego geometrie:

$$K = \frac{3D_m}{2(r_{H_2O}^2 - r_{PWA}^2)} \quad (6)$$

Z tego względu równanie (5) zapisano w postaci:

$$\frac{dc_e}{dt} = -K(c_e - c_i) \quad (7)$$

Przyjmując końcowe stężenie adsorbentu jako różnicę początkowego stężenia (c_0) i stężenia zaadsorbowanego (c_a) oraz oznaczając iloraz stężenia zaadsorbowanego i równowagowego jako δ , równanie (7) przybrało postać:

$$\frac{d}{dt}(c_0 - \delta c_R) = -K(c_0 - \delta c_R - c_i) \quad (8)$$

$$\frac{d\delta}{dt} = K \left(\frac{c_0}{c_R} - \delta - \frac{c_i}{c_R} \right) \quad (9)$$

Zakładając, że desorpcja zachodzi w pomijalnie małym stopniu, czyli stężenie adsorbentu w filmie granicznym (c_i) jest znacznie mniejsze od stężenia równowagowego (c_R) otrzymano:

$$\frac{d\delta}{dt} = K \left(\frac{c_0}{c_R} - \delta \right) \quad (10)$$

$$\frac{c_R}{c_0} \frac{d\delta}{dt} = K \left(1 - \frac{c_R}{c_0} \delta \right) \quad (11)$$

Z kolei rozdzielać zmienne i obustronnie całkując równanie (11) otrzymano:

$$-\ln \left(1 - \frac{c_R}{c_0} \delta \right) = Kt \quad (12)$$

Ostatecznie skuteczność adsorpcji określa przekształcona forma równania (12). W przedstawionym modelu skuteczność usuwania rozpuszczonych substancji organicznych w procesie adsorpcji na PWA (c_e/c_0) zmienia się w funkcji szybkości przenoszenia masy adsorbentu (K) i czasu procesu (t):

$$\frac{c_e}{c_0} = e^{-Kt} \quad (13)$$

Tym samym wartość współczynnika szybkości przenoszenia masy uzależniono od czasu trwania procesu oraz jego sprawności, wyrażonej jako stosunek zawartości RWO pozostałego w wodzie po procesie (c_e) do jego zawartości początkowej (c_0):

$$K = -\frac{1}{t} \ln \frac{c_e}{c_0} \quad (14)$$

Z analizy danych doświadczalnych (rys. 1 i 2) wynika, że w układzie, w którym adsorpcja była stosowana jako wydzielony proces, stosunek c_e/c_0 zależał od dawki PWA i czasu jego kontaktu z oczyszczaną wodą. Z kolei w układzie koagulacja–adsorpcja dodatkowym czynnikiem, od którego zależała końcowa skuteczność procesu, była dawka koagulantu. Na podstawie uzyskanych wyników badań wyznaczono wartości współczynnika szybkości przenoszenia masy w obu układach oczyszczania wody. W przypadku wydzielonej adsorpcji, po godzinie trwania procesu największą wartość współczynnika szybkości przenoszenia masy (1,139 1/h) odnotowano przy dawce PWA równej 75 g/m³, natomiast stosując PWA w ilości 5 g/m³ współczynnik ten był najmniejszy (0,062 1/h). W procesie koagulacji–adsorpcji przy największych dawkach adsorbentu i koagulantu, przy których odnotowano największy stopień usunięcia RWO, obliczony współczynnik szybkości przenoszenia masy był największy i wynosił 3,544 1/h. W przypadku próbek wody, w których zastosowano najmniejsze dawki koagulantu (2,15 gAl/m³) i adsorbentu (5 g/m³) wartość współczynnika szybkości przenoszenia masy adsorbentu wynosiła 1,308 1/h.

Z analizy statystycznej zależności współczynnika K od dawek adsorbentu i koagulantu (którą szczegółowo przedstawiono w pracy [9]) wynika, że parametry te mogą być aproksymowane za pomocą funkcji wykładniczej w ogólnej postaci $y = a_0 \exp(a_1 x)$. Jako warunek przyjęto minimalizację sumy kwadratów odchyłeń i maksymalizację współczynnika determinacji (r^2). Współczynniki regresji obliczono za pomocą regresji nieliniowej metodą najmniejszych kwadratów, algorytmem Levenberga-Marguardta. Na podstawie przeprowadzonych analiz regresji ustalono wzory empiryczne opisujące współczynnik szybkości przenoszenia masy adsorbentu w układzie, w którym proces adsorpcji na PWA realizowany był oddzielnie (15) oraz łącznie z koagulacją objętościową (16) i (17):

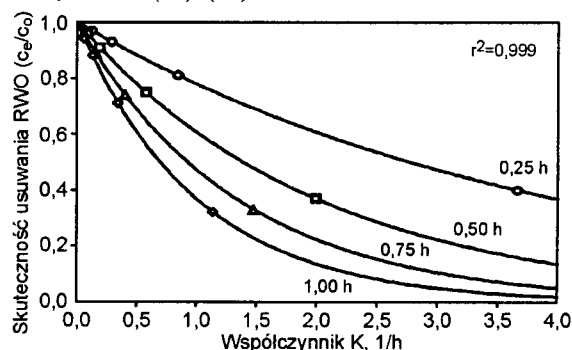
$$K = 0,171 \exp(0,033 d_{PWA}) \quad (15)$$

$$K = a \exp(0,013 d_{PWA}) \quad (16)$$

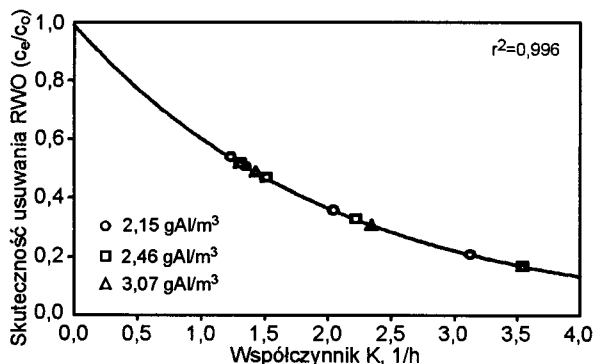
$$a = 1,1 \exp(0,076 d_k) \quad (17)$$

W równaniach tych d_{PWA} wyrażono w g/m³, a d_k w gAl/m³, natomiast obliczony współczynnik K w 1/h. Zależności (15)–(17) obowiązują przy jakości wody surowej oraz następujących przedziałach d_{PWA} , d_k i t , związanych z zakresem przeprowadzonych badań: $RWO = 3+4$ gC/m³, $d_{PWA} = 5+75$ g/m³, $d_k = 2+3$ gAl/m³, $t = 0+1$ h.

Na rysunkach 3 i 4 przedstawiono porównanie skuteczności usuwania RWO w seriach badawczych (wyrażonych jako wartość względna c_e/c_0) ze sprawnością procesu obliczoną za pomocą równań (13)–(17).



Rys. 3. Porównanie wyników doświadczalnych skuteczności adsorpcji na PWA z wartościami obliczonymi ze wzorów (13) i (15)



Rys. 4. Porównanie wyników doświadczalnych skuteczności koagulacji-adsorpcji na PWA z wartościami obliczonymi ze wzorów (13), (16) i (17)

W przypadku obu analizowanych układów oczyszczania wody porównanie skuteczności usuwania RWO w przeprowadzonych seriach badawczych z obliczonymi wykazało dużą zgodność tych wartości, o czym świadczyła wartość współczynnika determinacji wynosząca od 0,996 do 0,999.

Podsumowanie

Zaproponowany model matematyczny opisuje skuteczność usuwania rozpuszczonych związków organicznych z wody (mierzonej zawartością RWO), zmieniającą się w funkcji czasu trwania procesu, dawki pylistego węgla aktywnego oraz dawki koagulantu. Wyprowadzone wzory empiryczne zachowują swoją dokładność w odpowiednich przedziałach d_{PWA} , d_k i czasu kontaktu, wynikających z zakresu przeprowadzonych badań technologicznych.

Na wyznaczenie założonego końcowego stężenia adsorbentu (c_e) w układzie koagulacja-adsorpcja pozwala równanie:

$$c_e = c_0 \exp \left[-1,1 \exp(0,076 d_k) \exp(0,013 d_{PWA}) t \right] \quad (18)$$

Z kolei końcową skuteczność adsorpcji, realizowanej jako wydzielony proces, zależnie od dawki PWA i czasu jego kontaktu z oczyszczaną wodą, można określić za pomocą równania:

$$c_e = c_0 \exp \left[-0,171 \exp(0,033 d_{PWA}) t \right] \quad (19)$$

Ustalone prawidłowości mogą znaleźć zastosowanie do optymalizacji układów technologicznych, w których adsorpcja na PWA realizowana jest łącznie z koagulacją objętościową bądź jako samodzielny proces. Przedstawione modele

matematyczne mogą przyczynić się do skutecznej kontroli procesu adsorpcji, a tym samym do zwiększenia stopnia usuwania rozpuszczonych substancji organicznych z wód powierzchniowych.

Praca naukowa została sfinansowana ze środków przeznaczonych na naukę w latach 2005–2007 jako projekt badawczy nr 3 T09D 026 28.

LITERATURA

1. J.P. CROUE, J.F. DEBROUX, G.R. AIKEN, J.A. LEENHEER, G.L. AMY: Natural organic matter: Structural characteristics and reactive properties. In: Formation and Control of Disinfection By-products in Drinking Water. P.C. SINGER [Ed.], AWWA, Denver 1999, pp. 65–93.
2. H.-C. KIM, M.-J. YU: Characterization of natural organic matter in conventional water treatment processes for selection of treatment processes focused on DBPs control. Water Research, 2005, Vol. 39, No. 19, pp. 4779–4789.
3. A. MATILAINEN, N. LINDQVIST, S. KORHONEN, T. TUHKANEN: Removal of NOM in the different stages of the water treatment process. Environment International, 2002, Vol. 28, No. 6, pp. 457–465.
4. R. FABRIS, C.W.K. CHOW, M. DRIKAS: Practical application of a combined treatment process for removal of recalcitrant NOM – alum and PAC. Water Science and Technology: Water Supply, 2004, Vol. 4, No. 4, pp. 89–94.
5. G. NEWCOMBE, J. MORRISON, C. HEPPLWHITE: Simultaneous adsorption of MIB and NOM onto activated carbon. I. Characterization of the system and NOM adsorption. Carbon, 2002, Vol. 40, No. 12, pp. 2135–2146.
6. G. NEWCOMBE, J. MORRISON, C. HEPPLWHITE, D.R.U. KNAPPE: Simultaneous adsorption of MIB and NOM onto activated carbon: II. Competitive effects. Carbon, 2002, Vol. 40, No. 12, pp. 2147–2156.
7. C. PELEKANI, V.L. SNOEYINK: Competitive adsorption in natural water: Role of activated carbon pore size. Water Research, 1999, Vol. 33, No. 5, pp. 1209–1219.
8. Pylisty węgiel aktywny Norit SA Super. Katalog firmowy Norit.
9. M. SZLACHTA: Analiza zjawisk w koagulacji objętościowej wspomaganej pylistym węglem aktywnym. Rozprawa doktorska, Politechnika Wrocławska, Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska, Wrocław 2007 (praca niepublikowana).
10. W. ADAMSKI: Analiza zjawisk przenoszenia masy w układach adsorpcyjnych oczyszczania wody. Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Seria: Monografie nr 29, Wrocław 1988.
11. W. ADAMSKI, E. GROCHULSKA-SEGAL, J. MARKIEWICZ: Modelowanie zjawisk procesu koagulacji-adsorpcji w złożu granulowanego węgla aktywnego. Ochrona Środowiska, 2002, vol. 24, nr 3, ss. 3–7.

Szlachta, M., Adamski, W. Modeling the Efficiency of Adsorption onto Powdered Active Carbon in a Water Treatment Train. *Ochrona Środowiska* 2008, Vol. 30, No. 2, pp. 57–60.

Abstract: The aim of the study was to examine the efficiency of removing organic matter fractions from natural water by adsorption onto powdered active carbon (PAC). Dissolved organic carbon (DOC) was adopted as a measure of the dissolved organic matter content in the treated water. When adsorption was conducted simultaneously with the process of volume coagulation, an increased coagulant and adsorbent dose upgraded the efficiency of the water treatment process. However, when adsorption was performed separately, the efficiency of the treatment process depended not only on the size of the PAC dose, but also on the time of contact between the adsorbent and the water being treated. On the basis of the experimental results, the empirical coefficients were determined for the mathematical model describing

the efficiency of organic compound adsorption onto the PAC. Within the scope of technological investigations, the efficiency of organic matter removal was related to contact time and PAC dose when adsorption was performed as a single process; when adsorption was conducted in combination with the coagulation process, removal efficiency was additionally related to coagulant dose. Furthermore, technological investigations enabled the coefficient of the adsorbate mass transfer rate to be determined, which was found to depend on the duration of the process and on its efficiency expressed as the ratio of the DOC persisting in the water after the completion of the process to the initial DOC value. The mathematical models presented in the paper will improve the control of the water treatment process and thus enhance the efficiency of dissolved organic matter removal from water.

Keywords: Adsorption, coagulation, dissolved organic carbon, powdered active carbon.