

Wiesław Zymon, Jerzy Kurbiel

Wpływ zawartości krzemionki w wodzie na adsorpcję zanieczyszczeń na węglu aktywnym

Poprawa jakości wody uzdatnionej możliwa jest w wielu wypadkach poprzez optymalizację istniejących – najczęściej konwencjonalnych – procesów uzdatniania, jak również przez zastosowanie procesu adsorpcji na węglu aktywnym. Zastosowanie procesu sorpcji wiąże się z nakładami finansowymi na budowę instalacji oraz kosztami zakupu, regeneracji i wymiany węgla aktywnego. Czas pracy węgla i związana z nim konieczność jego regeneracji oraz wymiany, zależy w głównej mierze od fizyczno-chemicznych parametrów wody poddawanej procesowi adsorpcji. W praktyce często okazuje się, że efektywność filtrów węglowych, w odniesieniu do usuwania organicznych zanieczyszczeń z wody, maleje po niezbyt długim czasie działania filtrów [1].

Podstawowym warunkiem poprawnego działania filtru wypełnionego węglem aktywnym jest zachowanie złoża w stanie nie naruszonym przez cały cykl filtracji, co gwarantuje maksymalne wykorzystanie zdolności adsorpcyjnych węgla. Płukanie złoża węglowego powoduje przemieszczanie się ziaren, co w konsekwencji prowadzi do wymieszania złoża, a objawia się nagłym podniesieniem stężenia zanieczyszczeń w odpływie. Częste płukanie złoża zbliża wykorzystanie zdolności adsorpcyjnych węgla do procesu prowadzonego w układzie porcjowym. Wynika stąd, że woda kierowana na filtry sorpcyjne nie powinna zawierać substancji stałych, które zatrzymując się w złożu węglowym prowadzą do nadmiernych strat ciśnienia, powodujących konieczność płukania filtrów. Wzrost strat ciśnienia w złożu może również prowadzić do zapowietrzenia filtru, co również powoduje konieczność jego płukania. Woda przepływająca przez złożo węglowe powinna być stabilna, tzn. z wody nie powinny wydzielać się w złożu substancje stałe powodujące jego kolmatację, co również prowadzi do konieczności płukania złoża.

Ponieważ na węglu aktywnym sorbowane są także substancje koloidalne, dlatego zaleca się, aby proces adsorpcji był poprzedzony koagulacją [2]. Koagulacja powinna być bardzo efektywna, a w połączeniu z filtracją powinna doprowadzić do uzyskania mętności wody na poziomie $0,1 \text{ g/m}^3$. Wyższe wartości mętności wody podawanej na filtry węglowe wymagają stosowania płukania powierzchniowego złoża węglowego, co jest operacją trudną w praktycznej realizacji.

Prowadzenie ciągłej koagulacji umożliwia również usunięcie z wody związków humusowych. Związki te są dobrze sorbowane na węglu aktywnym, a ich wcześniejsze usunięcie prowadzi do przedłużenia pracy kolumn sorpcyjnych.

W procesie koagulacji należy dążyć do maksymalnego usunięcia substancji humusowych, nawet stosując procesy dodatkowe, jak np. wstępne utlenianie. Zastosowanie makroporowatych żywic anionowymiennych do usuwania związków humusowych z wody znacznie przedłuża zdolności adsorpcyjne węgla aktywnego [3].

Na porowatych złożach filtracyjnych następuje efektywne wydzielanie fazy stałej z roztworu, co wykorzystywane jest między innymi do intensyfikacji procesów usuwania związków metali z roztworów wodnych. Wynika stąd, że stężenia metali hydrolizujących, np. stosowanych do wstępnej koagulacji wody poddawanej adsorpcji, powinny być niskie, aby nie następowało ich wydzielanie w złożu, powodując nadmierne straty ciśnienia i konieczność płukania. Wydzielenie fazy stałej może również następować wewnątrz porów węgla aktywnego oraz na jego powierzchni adsorpcyjnej. Zewnętrzne pokrycie ziaren węgla aktywnego, jak również wydzielanie fazy stałej w makroporach, może spowodować zablokowanie dróg, którymi są transportowane zanieczyszczenia do wnętrza granul węgla lub spowodować znaczne obniżenie szybkości dyfuzji zanieczyszczeń do powierzchni granul węgla aktywnego, jak również wewnątrz porów cząstek węgla aktywnego. Zatem woda poddawana procesowi adsorpcji nie powinna zawierać substancji mogących się wydzielać z roztworu w trakcie adsorpcji na złożu węglowym.

W artykule przeanalizowano wpływ krzemionki na proces adsorpcji na węglu aktywnym, jako jedną z możliwych przyczyn niskiej efektywności węgla aktywnego w usuwaniu zanieczyszczeń organicznych z wody.

Formy występowania krzemionki w wodach naturalnych

W dotychczasowych analizach jakości wody poddawanej adsorpcji uwzględniano mętność, barwę, stężenie soli metali hydrolizujących stosowanych do koagulacji, nie zwracając najczęściej uwagi na stabilność krzemianową wody. W wodach naturalnych krzemiany mogą występować w postaci kwasów orto- i meta- oraz w postaci polikwasów o różnym stopniu spolimeryzowania [4,5]. Wysokospolimeryzowane formy występują w postaci koloidalnej. Rozpuszczone w wodzie formy krzemianowe są w postaci zdysocjowanej i obniżenie pH do poniżej 8,3 powoduje cofnięcie dysocjacji, co sprzyja tworzeniu się polikwasów. W wodach naturalnych stężenie krzemionki wynosi $1\text{--}100 \text{ gSiO}_2/\text{m}^3$. W pracy określono zawartości kwasu ortokrzemowego oraz polikwasów, które można przeprowadzić w kwas ortokrzemowy.

Badania nad stabilnością krzemianową wody

Wodę oczyszczoną w układzie ciągłej koagulacji siarczanem glinu oraz filtracji mieszano przez cztery godziny, pobierając co godzinę próbkę, w której oznaczono mętność (tab. 1).

Tabela 1. Zmiany mętności wody podczas mieszania

Nr próbki	Mętność wody, g/m ³				
	0 h	1 h	2 h	3 h	4 h
1	0,4	0,8	1,3	1,8	0,9
2	0,8	1,6	2,0	1,8	1,2
3	1,2	1,6	2,2	2,6	2,6

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że podczas mieszania następuje wzrost mętności wody, a następnie jej spadek lub stabilizacja na stałym poziomie, przy czym przy spadku mętności zaobserwowano skoagulowane cząstki. W równoległych próbach przed mieszaniem oraz po 4-godzinnym mieszaniu wodę przesączono przez sączek o dużej gęstości i w przesączu oznaczono zawartość krzemionki (tab. 2).

Tabela 2. Zmiany stężenia krzemionki w wodzie po czasie 4 godz.

Nr próbki	Stężenie krzemionki w wodzie, gSiO ₂ /m ³		
	Woda bez sączenia	Woda po mieszaniu i przesączeniu	Masa wydzielonej krzemionki
1	0,4	0,8	1,3
2	0,8	1,6	2,0
3	1,2	1,6	2,2

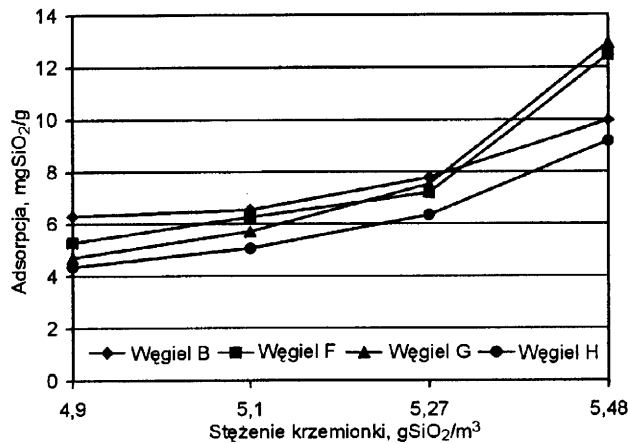
Na podstawie uzyskanych danych można stwierdzić, że z wody uzdatnionej wydziela się spolimeryzowana krzemionka, a zatem woda wykazuje brak stabilności krzemianowej.

Badania porcjowe nad adsorpcją krzemionki na węglu aktywnym

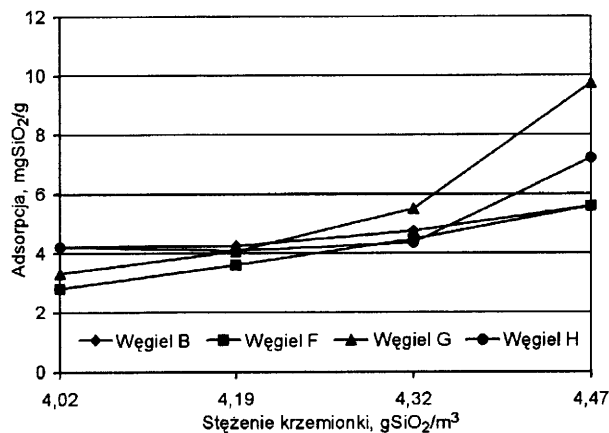
W celu stwierdzenia możliwości adsorpcji spolimeryzowanej krzemionki na granulowanym i ziarnistym węglu aktywnym przeprowadzono próby testowe w warunkach statycznych. Do testów wytypowano dwa węgle formowane oraz dwa węgle ziarniste. Zastosowano cztery dawki węgla w zakresie stężeń 40+160 g/m³. Węgiel mieszano z wodą przez 8 godzin. Wykonano również próbę 8-godzinnego mieszania wody bez węgla aktywnego. Po ośmiu godzinach próbki wody przesączono przez gęsty sączek i oznaczono w nich zawartość krzemionki. Za stężenie początkowe przyjęto zawartość krzemionki w wodzie mieszanej po przesączeniu, bez dodatku węgla. Na podstawie różnicy stężeń określono zdolność adsorpcyjną węgla do adsorpcji krzemionki z wody. Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że następowało efektywne usuwanie krzemionki w procesie adsorpcji na węglu aktywnym (rys. 1, 2).

Badania kolumnowe nad adsorpcją krzemionki na węglu aktywnym

W trakcie prowadzenia prób testowych nad doбором węgla aktywnego w małych kolumnach o wysokości złoża 30 cm, zasilanych wodą ze stacji uzdatniania, pobraną po filtracji z prędkością około 5 m/h, określono zawartość krzemionki przed i po procesie adsorpcji. Wyniki oznaczeń dla ośmiu różnych rodzajów węgla przedstawiono w tabeli 3.



Rys. 1. Sorpcja krzemionki na węglach aktywnych (seria I)



Rys. 2. Sorpcja krzemionki na węglach aktywnych (seria II)

Tabela 3. Zawartość krzemionki po adsorpcji na węglu aktywnym (gSiO₂/m³)

Rodzaj węgla	Seria I	Seria II	Seria III
Próbka zerowa	7,0	5,3	4,8
A	6,3	4,8	3,9
B	5,8	5,1	4,5
C	5,9	4,2	4,1
D	6,0	5,0	3,7
E	5,5	4,9	4,1
F	6,5	4,2	4,2
G	6,2	4,0	3,8
H	5,8	4,9	4,1

Uzyskane wyniki potwierdziły uzyskanie w procesie sorpcji usuwania krzemionki z wody. Spadek stężenia krzemionki po kolumnach wahał się od 0,3 do 1,5 gSiO₂/m³. W trakcie pracy kolumn sorpcyjnych zaobserwowano powstawanie białego nalotu na ziarnach i granulach węgla. Po czasie około 30 dób pracy kolumn nastąpił przyrost oporu filtracji dla większości badanych węgla powyżej 0,6 m H₂O. W trakcie pracy kolumn w wodzie przed i po kolumnach sorpcyjnych określono między innymi absorbancję w UV, utleniałość, barwę oraz stężenie OWO. W tabeli 4 przedstawiono średnie wartości z czterech serii analiz, wykonanych w ciągu 34 dób pracy kolumn adsorpcyjnych.

Uzyskane efekty usuwania zanieczyszczeń organicznych z wody należy uznać za niskie, w stosunku do innych badań prowadzonych w podobnych warunkach [6]. Równoległe z pracą małych kolumn prowadzono proces adsorpcji w trzech kolumnach o średnicy 0,3 m i wysokości złoża węgla 1 m. Eksploatacja kolumn sorpcyjnych wykazała usuwanie

Tabela 4. Średnie wartości parametrów składu wody po adsorpcji na węglu aktywnym

Rodzaj węgla	Absorbancja 1/m	Utlenialność gO ₂ /m ³	Barwa gPt/m ³	OWO gC/m ³
Pr. zerowa	9,1	3,3	6,1	3,3
A	6,3	2,6	4,4	2,4
B	7,1	2,7	4,7	2,7
C	6,4	2,6	4,2	2,8
D	7,0	2,8	4,0	2,8
E	5,0	2,3	3,0	2,0
F	7,2	2,9	3,9	2,7
G	6,2	2,5	3,6	2,2
H	6,0	2,5	3,6	2,2

krzemianów oraz szybki wzrost oporów filtracji, prowadzący do konieczności płukania węgla aktywnego, w trakcie którego stwierdzono, że węgiel aktywny miał tendencję do sklejaną się wydzielonymi osadami w górnych warstwach złoża. Wypłukanie nagromadzonych osadów było trudne, ponieważ niezbędny czas płukania wynosił powyżej 30 minut, przy ekspansji złoża 35%. Przy stosunku wody uzdatnionej na węglu do objętości węgla około 4000 zaobserwowano spadek efektywności obniżania absorbancji w UV do poniżej 50%.

Wpływ krzemianów na proces adsorpcji

Koagulacja domieszek wody hydrolizującymi solami metali przy pH<8 usuwa krzemiany w niewielkim stopniu. Po filtracji osiąga się mętność wody poniżej 1 g/m³, a woda zawiera krzemionkę o różnym stopniu polimeryzacji. Część krzemianów w postaci nierozpuszczonej tworzy między innymi pozostałą mętność wody. Cząstki koloidalne krzemianów oraz wysokopolimeryzowane polikwasy, ze względu na wysoką masę cząsteczkową i niską rozpuszczalność w wodzie, są adsorbowane na węglu aktywnym. Próby testowe potwierdziły zjawisko występowania sorpcji krzemianów na węglu aktywnym. Należy zaznaczyć, że krzemiany zaadsorbowane na powierzchni węgla mogą wiązać z roztworu dalsze ilości rozpuszczonych krzemianów. Wydzielanie form stałych może odbywać się również w porach węgla aktywnego.

Adsorpcja koloidów, wiązanie krzemianów z roztworu oraz wydzielanie form stałych w porach węgla aktywnego prowadzi do jego blokowania, a tym samym zmniejsza szybkość transportu zanieczyszczeń do wnętrza węgla. Maleje także zdolność adsorpcyjna węgla w stosunku do zanieczyszczeń organicznych. Powierzchniowe zatrzymywanie koloidów i polimeryzacja krzemionki na powierzchni ziaren węgla aktywnego również powodują zmniejszenie szybkości dyfuzji zanieczyszczeń do wnętrza ziaren węgla. Polimery krzemianowe mają właściwości aglomerujące, powodując łączenie się ziaren w większe aglomeraty, co również utrudnia penetrację roztworu w złożu. Aglomeracja ziaren złoża utrudnia wypłukiwanie zanieczyszczeń, co może doprowadzić do powstawania przepływu kanałowego. Wydzielenie krzemianów na

węglu aktywnym powoduje wzrost oporów przepływu, co wiąże się z koniecznością płukania filtrów sorpcyjnych. Wypłukanie złoża z krzemionki samą wodą następuje z trudnością i wymaga dużej ilości wody płuczającej. Spulchnianie złoża powietrzem prowadzi do wymieszania złoża, co w konsekwencji powoduje obniżenie zdolności adsorpcyjnych węgla i negatywnego wpływu na jakość wody odpływającej z filtrów węglowych.

Wnioski

◆ Rozpuszczone krzemiany są w niewielkim stopniu usuwane z wody w procesach koagulacji solami metali hydrolizujących przy pH<8 oraz filtracji przez złoża piaskowe. W uzdatnionej wodzie, zawierającej rozpuszczone krzemiany, zachodzi proces polimeryzacji, połączony z możliwością wydzielenia krzemionki w postaci stałej.

◆ Polikwasy krzemowe, ze względu na niską rozpuszczalność, mogą być adsorbowane przez węgiel aktywny, co obniża zdolność adsorpcyjną węgla aktywnego w stosunku do zanieczyszczeń zawartych w wodzie.

◆ Polimeryzacja krzemionki na powierzchni ziaren węgla oraz przypuszczalnie w makroporach powoduje obniżenie szybkości dyfuzji zanieczyszczeń do wnętrza ziaren, prowadząc do zmniejszenia skuteczności filtrów węglowych w usuwaniu zanieczyszczeń organicznych z wody.

◆ Wydzielająca się krzemionka ma właściwości aglomerujące, powodujące łączenie drobin węgla w większe aglomeraty. Powoduje także szybki wzrost oporów filtracji prowadzący do konieczności płukania złoża. Osady krzemianowe są trudne do wypłukania i konieczne jest zużycie dużej ilości wody płuczającej.

◆ W wysokoefektywnych układach technologicznych, w których ma być zastosowana filtracja na węglu aktywnym, należy zwrócić szczególną uwagę na stabilność krzemianową wody oraz określić wpływ krzemionki na przebieg procesu adsorpcji.

LITERATURA

1. S. A. RYBICKI, B. KUBALA: Efektywność działania węgla aktywnego w praktyce zakładu wodociągowego. Ochrona Środowiska, 1987, nr 2-3(32-33), ss. 119-122.
2. H. JANKOWSKA, A. ŚWIĄTKOWSKI, J. CHOMA: Węgiel aktywny. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1985.
3. A. L. KOWAL, M. ŚWIDERSKA-BRÓZ: Oczyszczanie Wody. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa-Wrocław 1996.
4. J. R. DOJLIDO: Chemia wód powierzchniowych. Wydawnictwo Ekonomia i Środowisko, Białystok 1995.
5. A. POPAŃSKI: Podstawy geochemii. WG, Warszawa 1969.
6. W. BALCERZAK, W. ZYMON: Ocena przydatności węgla aktywnych w procesie uzdatniania wody. Mat. konf. „Zaopatrzenie w wodę miast i wsi”, PZITS, Poznań 1994, ss. 884-893.

Effect of Silica Content in Water on the Adsorption of Pollutants by Activated Carbon

The authors concentrate on the problem of how the quality of raw water affects the efficiency of the adsorption process when used for the removal of organic pollutants. Experience has

often shown that even though the physicochemical parameters of the water to be treated advocate applying particle filtration on activated carbon beds for organic matter removal, the

efficiency of the process appears to be low. Technological investigations into an appropriate choice of activated carbon have revealed that silica dissolved in water may polymerize until it becomes colloidal in form. Polymerized silica adsorbs in the

activated carbon, thus depleting its adsorbing capacity. To make the activated carbon work effectively it is necessary to remove silica prior to the adsorption process.