

Krzysztof Wilmański

Usuwanie substancji organicznych z wód podziemnych na pylistym węglu aktywnym

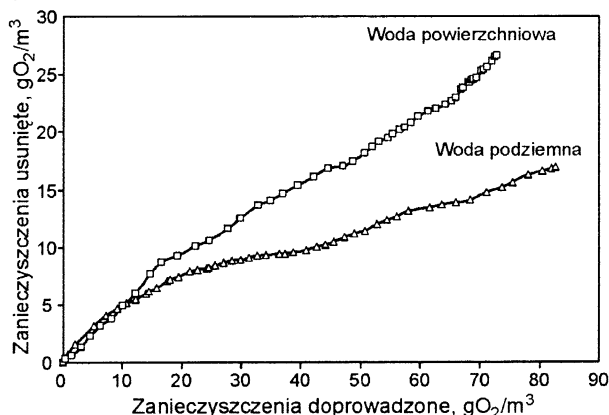
Niektóre wody podziemne, ujmowane do celów wodociągowych, są zanieczyszczone substancjami organicznymi pochodzenia naturalnego lub antropogenicznego. Substancje organiczne naturalnie występujące w wodzie to głównie związki humusowe wypłukiwane z gruntów bogatych w próchnicę i formacji węgla brunatnego oraz produkty rozkładu obumarłych organizmów. Zanieczyszczenia antropogeniczne pochodzą najczęściej ze ścieków przenikających do gleby, zanieczyszczonych wód powierzchniowych, odcieków z wysypisk odpadów, czy też nieszczelnych zbiorników i rurociągów. Do zanieczyszczeń organicznych obecnych w wodach podziemnych należą substancje humusowe, węglowodory alifatyczne, kwasy organiczne, fenole, pestycydy, chlorowane związki organiczne, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne i substancje powierzchniowo czynne [1].

Ilość substancji organicznych zależy od stopnia zanieczyszczenia regionu, z którego woda pochodzi. Zawartość ogólnego węgla organicznego w wodzie wynosi od 1+2 gC/m³ w wodach czystych do 15+20 gC/m³ w wodach silnie zanieczyszczonych. Na przykład zakłady wodociągowe w Alphen (Holandia) ujmują wodę zawierającą substancje organiczne (OWO) w ilości do 13,4 gC/m³ [2].

Usuwanie substancji organicznych z wód podziemnych stwarza wiele problemów. Stosowane proste technologie, polegające na napowietrzaniu i filtracji przez złoża piaskowe, praktycznie nie zmieniają składu organicznego wody. Niewielkie ilości substancji organicznych mogą być czasami usunięte przez sorpcję na zawieszinach wytrącającego się wodorotlenku żelaza. Obecne wymagania dotyczące jakości wody przeznaczonej do spożycia powodują, że zakłady wodociągowe poszukują coraz skuteczniejszych metod usuwania z wody substancji organicznych. Jedną z nich jest koagulacja, jednakże proces ten w wypadku wód podziemnych, pozbawionych cząstek koloidalnych, jest trudny w realizacji. Kłaczkki tworzą się bardzo powoli, są lekkie i drobne, trudne do usunięcia w klasycznym osadniku, a znaczna część jonów koagulantu (glin, żelazo) pozostaje w wodzie przefiltrowanej. Czasem dla wspomaganie tego procesu stosuje się polielektrolity oraz korektę pH wody przez dodatek alkaliów (wapno, soda, ług sodowy). Często zwiększone obciążenie filtrów zawieszinami pokoagulacyjnymi prowadzi do pogorszenia efektów odmanganiania wody [3].

W ostatnim czasie do systemów oczyszczania wód podziemnych wprowadza się filtry z węglem aktywnym. Rozwiązanie takie planowane jest w kilku wodociągach krajowych (m.in. „Wodociąg Praski” w Warszawie i „Gruszczyn” w Poznaniu).

Specyficzny skład wód podziemnych, duża zawartość związków humusowych oraz mała ilość substancji podatnych na rozkład biologiczny powodują, że skuteczność pracy filtrów węglowych jest ograniczona. Po osiągnięciu ustabilizowanego trybu pracy efekty oczyszczania wody na filtrach węglowych związane są jedynie z procesem adsorpcji. Procesy mikrobiologiczne przebiegają w bardzo ograniczonym zakresie. Jednocześnie obecne w wodzie wielkocząsteczkowe kwasy huminowe powodują blokowanie porów węgla aktywnego. Szybkość wyczerpywania się pojemności adsorpcyjnej węgla przy oczyszczaniu wód podziemnych jest znacznie wyższa w porównaniu z oczyszczaniem wód powierzchniowych, uzdatnionych wstępnie przez koagulację, nawet jeśli stosuje się ozonowanie wody. Przykładowe krzywe kumulacyjne zmniejszania utlenialności wody podczas filtracji przez złoża węglowe, uzyskane w badaniach pilotowych prowadzonych w wodociągach „Goczałkowice” (woda powierzchniowa) i „Mosina” (woda podziemna), przedstawiono na rysunku 1. W obu wypadkach woda była ozonowana. Wyniki te pokazują, że czas pomiędzy regeneracjami węgla aktywnego – w wypadku oczyszczania wód podziemnych – może być krótszy, w porównaniu z czasem uzyskiwanym dla wód powierzchniowych. Ponadto zastosowanie filtrów węglowych z ozonowaniem wody jest dla małych wodociągów ujmujących wody podziemne zadaniem trudnym do wykonania, ze względu na wysokie koszty inwestycyjne.



Rys. 1. Porównanie skuteczności usuwania zanieczyszczeń (oznaczonych jako utlenialność) z wody powierzchniowej i podziemnej w filtrach z tym samym typem węgla aktywnego

Alternatywnym rozwiązaniem, służącym do usuwania substancji organicznych z wód podziemnych, może być zastosowanie pylistego węgla aktywnego. Dzięki wysokiej zdolności adsorpcyjnej tego sorbentu oraz jego inercyjnemu charakterowi można osiągnąć bardzo dobre efekty oczyszczania wody. W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań pilotowych nad zastosowaniem pylistego węgla aktywnego do oczyszczania wody, wykonanych w dwóch stacjach uzdatniania, „Mosina”

i „Wiśniowa”, zaopatrujących aglomerację poznańską w wodę do picia. Woda ujmowana przez stację „Mosina” pochodzi z szeregu studni zlokalizowanych wzdłuż brzegu Warty, natomiast stacja „Wiśniowa” ujmuje wodę po sztucznej infiltracji przez stawy zasilane wodą z Warty [4].

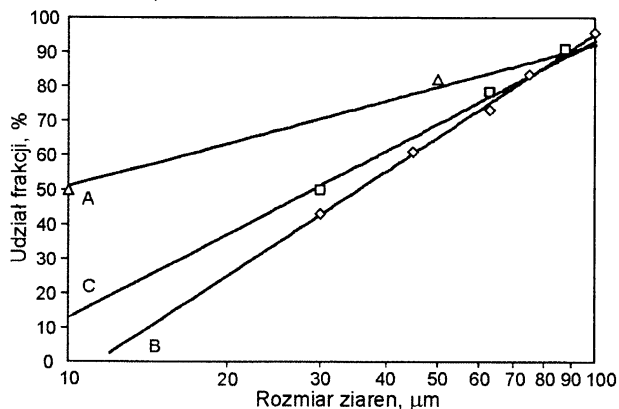
Wyniki badań

W trakcie badań przetestowano trzy rodzaje węgla aktywnych o wysokich zdolnościach adsorpcyjnych, których parametry fizyczno-chemiczne węgla przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Właściwości pylistych węgla aktywnych

Parametr	Testowany węgiel		
	A	B	C
Pochodzenie	roślinne	drewno	drewno
Masa nasypowa, kg/m ³	200	320+380	280+360
Liczba jodowa, mg/g	1050	1100	1090
Liczba metylenowa, cm ³	36	30	31
pH wyciągu wodnego, –	9÷10	3	10

Na rysunku 2 przedstawiono rozkład wielkości ziaren badanych węgla aktywnych. Najdrobniejszymi ziarnami charakteryzował się węgiel A, w którym ponad 50% ziaren miało wymiar poniżej 10 µm. Pozostałe węgle miały ziarna z przedziału 10÷100 µm.



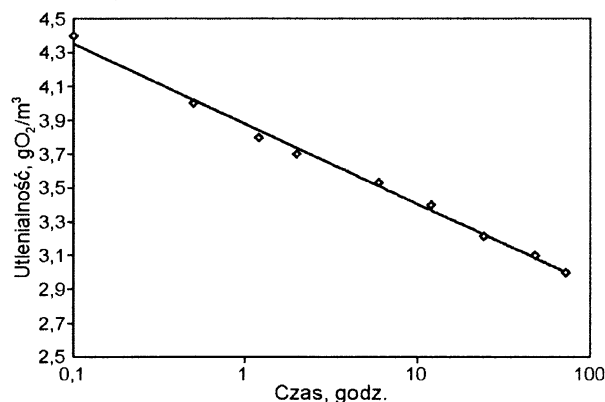
Rys. 2. Rozkład wielkości ziaren pylistych węgla aktywnych

W tabeli 2 przedstawiono parametry pracy filtrów pospiesznych badanych w stacjach „Mosina” i „Wiśniowa”. W obu wypadkach złoża te zostały zmodyfikowane przez obniżenie wysokości warstwy piasku i zastosowanie w to miejsce antracytu.

Tabela 2. Parametry filtrów pospiesznych

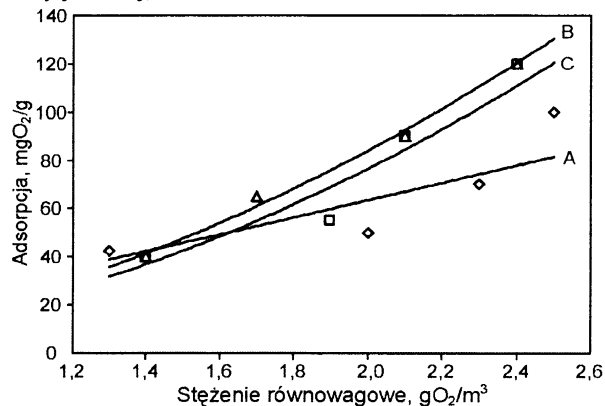
Parametr	Stacja „Mosina”	Stacja „Wiśniowa”
Ujmowana woda	Studnie wzdłuż Warty	Stawy infiltracyjne
Dawki węgla pylistego, g/m ³	4÷16	5÷20
Parametry złóż filtracyjnych:		
Złoże piaskowe:		
wysokość, m	1,5	0,9
uziarnienie, mm	0,6÷1,4	0,6÷1,4
Złoże antracytowe:		
wysokość, m	0,4	0,4
uziarnienie, mm	1,4÷2,5	1,4÷2,5
Prędkość filtracji, m/h	7,7	4÷8
Częstość pukania, –	co 50÷200 godz.	co 50÷150 godz.
Int. płukania wodą, m ³ /m ² h	70	70
Zużycie wody do płukania, %	1,6÷3,2	0,9÷1,8

Pylisty węgiel aktywny jest materiałem bardzo skutecznym, lecz stosunkowo drogim. Dlatego należy tak dobrać rodzaj tego adsorbentu i warunki stosowania, aby maksymalnie wykorzystać jego zdolność do oczyszczania wody. Bardzo istotnym elementem, który powinien być brany pod uwagę, jest kinetyka adsorpcji. Większość zanieczyszczeń organicznych obecnych w wodach adsorbowanych jest na węglu aktywnym bardzo wolno. Wpływ na to ma niska szybkość dyfuzji cząsteczek związków organicznych wewnątrz struktury porów węgla aktywnego. Pory, w których następuje adsorpcja, mają rozmiary niewiele większe od średnic cząstek adsorbentu. Na rysunku 3 przedstawiono szybkość zmian utlenialności wody w czasie jej kontaktu z pylistym węglem aktywnym C. W ciągu pierwszej godziny procesu adsorpcji utlenialność wody obniżyła się zaledwie o 0,6 gO₂/m³ (z 4,4 gO₂/m³ do 3,8 gO₂/m³). Proces ten przebiegał jednak w dalszym ciągu. Po 72 godz. utlenialność wody obniżyła się o 1,4 gO₂/m³, jednak warunki równowagowe zostały osiągnięte dopiero po 5+6 dobach.



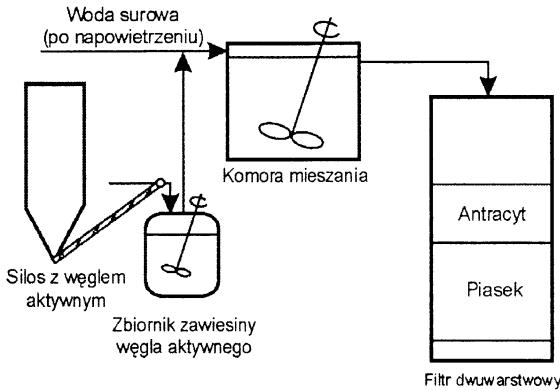
Rys. 3. Szybkość zmian utlenialności wody w trakcie kontaktu z pylistym węglem aktywnym (dawka 20 g/m³)

Na rysunku 4 przedstawiono izotermę adsorpcji wykonane dla pylistych węgla aktywnych i wody oczyszczonej w stacji „Wiśniowa”. Czas kontaktu wody z węglem aktywnym w trakcie badań równowagi adsorpcji wynosił 7 dób. Najwyższą zdolność adsorpcji wykazał węgiel B (o najwyższej wartości liczby jodowej).



Rys. 4. Izotermę adsorpcji dla pylistych węgla aktywnych i wody w stacji „Wiśniowa” (utlenialność)

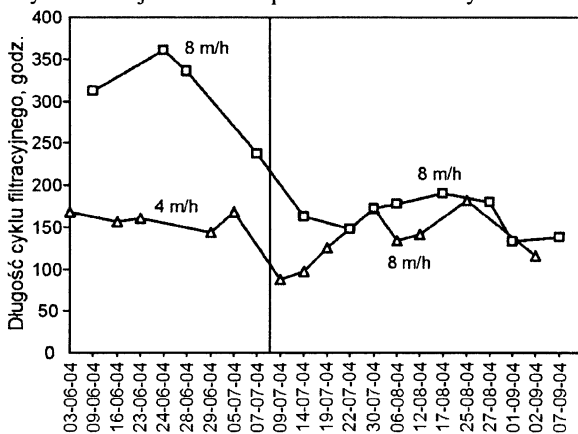
Wyniki badań pokazują, że pełne wykorzystanie zdolności adsorpcyjnej węgla aktywnego wymaga zastosowania możliwie długiego czasu kontaktu (kilkadziesiąt godz.). Ponieważ budowa tak dużych zbiorników kontaktowych byłaby nieopłacalna, dlatego w procesie oczyszczania wody wykorzystano możliwość gromadzenia węgla w złożu filtrów pospiesznych. Opracowana metoda oczyszczania wody została schematycznie przedstawiona na rysunku 5.



Rys. 5. Schemat procesu oczyszczania wody z zastosowaniem pylistego węgla aktywnego

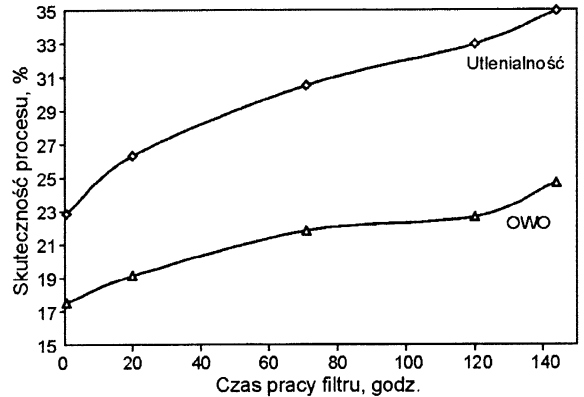
Do wstępnie napowietrzanej wody pompowano w sposób ciągły zawieszinę pylistego węgla aktywnego. Woda z węglem aktywnym przepływała przez komorę mieszania o czasie przetrzymania 15 min. W trakcie badań realizowanych w stacji „Wiśniowa” zrezygnowano ze stosowania tej komory. Następnie woda była filtrowana przez złożę antracytowo-piaskowe. Cząstki węgla aktywnego stopniowo gromadziły się pomiędzy ziarnami antracytu i częściowo w górnych warstwach piasku w filtrach. Na zgromadzonym w złożu węgla aktywnym adsorbowały się zanieczyszczenia organiczne. Czas trwania cyklu filtracyjnego był wystarczająco długi (50+150 godz.), aby możliwe było osiągnięcie wysokiego stopnia wykorzystania pojemności adsorpcyjnej węgla aktywnego. W tej metodzie oczyszczania wody nie zastosowano osadnika, gdyż skróciłoby to czas kontaktu węgla z wodą do około 1 godz. Po osiągnięciu granicznej wartości strat ciśnienia w złożu (ok. 2 mH₂O) złoża filtrów były płukane. Wyczerpany węgiel aktywny wraz z innymi zawiesinami był w trakcie płukania usuwany ze złoża filtracyjnego.

Dawkowanie węgla aktywnego nie wpłynęło znacząco na skrócenie cyklu filtracyjnego. Czas trwania cykli filtracyjnych (dla dwóch prędkości filtracji) w trakcie badań zrealizowanych w stacji Wiśniowa przedstawiono na rysunku 6.



Rys. 6. Zmiany czasów trwania cyklu filtracyjnego filtrów pospiesznych w czasie badań realizowanych w stacji „Wiśniowa”

W trakcie trwania cyklu filtracyjnego następowała stopniowa poprawa efektów oczyszczania wody, co wynikało ze wzrastającej ilości węgla aktywnego zgromadzonego w złożu filtracyjnym. Szybkość zmian stopnia zmniejszenia zawartości ogólnego węgla organicznego i utlenialności wody w trakcie badań w stacji „Mosina” przedstawiono na rysunku 7. Po 140 godz. filtracji wody stopień zmniejszenia zawartości OWO wzrósł z 17% do 24%, a utlenialności wody z 23% do 35%.



Rys. 7. Szybkość zmian efektów oczyszczania wody w filtrze pospiesznym w warunkach dawkowania węgla aktywnego na stacji pilotowej „Mosina”

Średni stopień wykorzystania węgla aktywnych przy adsorbowaniu zanieczyszczeń oznaczanych jako utlenialność był wysoki. W stosunku do wyników obliczonych z izoterm adsorpcji wynosił on 85,6% dla węgla A, 80,8% dla węgla B i 86,7% dla węgla C w trakcie badań realizowanych w stacji „Wiśniowa”. W badaniach przeprowadzonych w stacji „Mosina” stopień wykorzystania węgla aktywnych był jeszcze wyższy i wynosił 90+95%. Było to związane z faktem, iż w stacji tej zastosowano zbiornik mieszania wody z węglem aktywnym. Ponadto część zawieszin z popłuczyn była zawracana do procesu oczyszczania wody.

Średnie efekty oczyszczania wody z użyciem pylistego węgla aktywnego w obu stacjach uzdatniania wody przedstawiono w tabelach 3 i 4. Wyniki te uzyskano stosując średnie dawki węgla pylistych w zakresie 8+12 g/m³ i porównano je z wynikami uzyskanymi bez dawkowania węgla. Dzięki zastosowaniu węgla aktywnego uzyskano znaczącą poprawę skuteczności usuwania z wody substancji organicznych. Pomimo iż w procesie tym udział bakterii był pomijalny, osiągnięto bardzo wysoki stopień usuwania biodegradowalnego rozpuszczonego węgla organicznego (BRWO). Obniżone zostało również zapotrzebowanie wody na środki dezynfekcyjne.

Tabela 3. Wpływ pylistego węgla aktywnego na efekty oczyszczania wody w stacjach pilotowych „Mosina” i „Wiśniowa”

Wskaźnik	Stacja „Mosina”		Stacja „Wiśniowa”	
	bez węgla	z węglem	bez węgla	z węglem
Zapotrzebowanie wody na chlor, gCl ₂ /m ³	0,7	0,6	1,1	0,9
Zapotrzebowanie wody na dwutlenek chloru, gClO ₂ /m ³	0,6	0,5	0,9	0,7
Stopień zmniejszenia wartości wskaźnika, %				
Barwa	66,9	82,4	40,8	61,7
Mętność	95,5	96,3	97,8	97,4
Żelazo ogólne	97,7	97,5	98,1	96,7
Mangan	94,4	96,3	94,3	100
Utlenialność	5,2	25,3	8,2	24,0
Azot amonowy	100	100	96,2	94,6
OWO	4,0	20	4,8	17,4
BRWO	0	39,7	0	40,9
Absorbancja w UV	13,0	42,9	10,6	32,7
Detergenty	0,0	37,5	0,0	22,4
Fosforany	-	-	40,0	51,3

Tabela 4. Wpływ pylistego węgla aktywnego na średnie wartości wskaźników jakości wody uzyskane w stacjach pilotowych „Mosina” i „Wiśniowa”

Wskaźnik	Stacja „Mosina”		Stacja „Wiśniowa”	
	bez węgla	z węglem	bez węgla	z węglem
Barwa, gPt/m ³	11,7	6,1	9,0	6,0
Utlenialność, gO ₂ /m ³	3,4	2,7	3,9	3,3
OWO, gC/m ³	4,6	3,7	4,4	3,8
BRWO, gC/m ³	0,29	0,17	0,13	0,07
Absorb. w UV _{254 nm} , –	11,6	7,6	13,5	8,6

Efekty oczyszczania wody były porównywalne (lub lepsze), niż w wypadku filtracji przez złoża filtrów węglowych w okresie ustabilizowanej pracy. Jednocześnie dodatkowe obciążenie złożów filtracyjnych zawiesinami węgla aktywnego nie pogorszyło skuteczności usuwania z wody związków żelaza i manganu oraz azotu amonowego. Również mętność oczyszczonej wody była niska (<0,5 NTU). Jedynie w wypadku zastosowania węgla A (mającego ziarna o bardzo małych rozmiarach) wystąpiły przebiecia zawiesiny przez złoża filtrów. Po około 40 godz. cyklu filtracyjnego mętność wody oraz zawartość związków żelaza w oczyszczonej wodzie wzrosły.

Podsumowanie

Zastosowanie pylistego węgla aktywnego może być alternatywną metodą usuwania substancji organicznych z wód podziemnych. Wykorzystanie dużej pojemności dwuwarstwowego (antracytowo-piaskowego) złoża filtracyjnego na zawiesiny zapewniło uzyskanie długiego czasu kontaktu węgla z wodą, dzięki czemu stopień wykorzystania jego zdolności adsorpcyjnej był bardzo wysoki.

Wilmański, K. A New Method for Organic Matter Removal from Groundwater via Powdered Active Carbon. *Ochrona Środowiska* 2005, Vol. 27, No. 3, pp. 13–16.

Abstract: A new method of water treatment using powdered active carbon is proposed. In this method, the adsorption process runs predominantly in a double-layered filter bed, where the active carbon added to the water accumulates. The method applies primarily to the removal of organic matter from groundwater and is an alternative to the coagulation process. The paper

W procesie oczyszczania wody z użyciem stosunkowo niewielkich dawek pylistego węgla aktywnego można uzyskać bardzo dobre efekty zmniejszenia utlenialności, zawartości węgla organicznego oraz obniżenia zapotrzebowania wody na środki dezynfekcyjne. Wprowadzenie węgla aktywnego do filtrów pospiesznych nie spowodowało pogorszenia efektów usuwania z wody związków żelaza i manganu, a także azotu amonowego i mętności.

Węgiel aktywny zastosowany do oczyszczania wody badaną metodą powinien mieć ziarna nie mniejsze niż 10 µm. Koszt zastosowania pylistego węgla aktywnego był porównywalny z oczyszczaniem wody w procesach ozonowania i filtracji przez złoża węglowe. W obu badanych wodociągach koszt ten był stosunkowo niski – około 4÷7 gr/m³.

Zastosowana metoda oczyszczania wody jest elastyczna, nie wymaga ponoszenia wysokich nakładów inwestycyjnych przez zakłady wodociągowe, a dawki węgla aktywnego można dostosowywać do bieżących potrzeb.

LITERATURA

1. A. L. KOWAL, M. ŚWIDERSKA-BRÓZ: Oczyszczanie wody. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa–Wrocław 1997.
2. K. WILMAŃSKI, A. N. VAN BREEMEN: Competitive adsorption of trichloroethylene and humic substances from groundwater on activated carbon. *Water Research*, 1990, Vol. 24, No. 6, pp. 773–779.
3. J. MAĆKIEWICZ, A. M. DZIUBEK: Kierunki rozwoju technologii oczyszczania wód infiltracyjnych. *Ochrona Środowiska*, 2003, nr 4, ss. 19–22.
4. K. WILMAŃSKI, I. LASOCKA-GOMUŁA: Modernizacja procesu uzdatniania wody pitnej dla aglomeracji poznańskiej. *Mat. konf. „Zaopatrzenie w wodę, jakość i ochrona wód”*, PZITS, Poznań 2004, ss. 861–874.

presents the results of pilot plant investigations performed at two plants (Mosina and Wiśniowa), which are part of the water supply system for the city of Poznań. The extent of organic matter removal from water using commercial powdered active carbons is analyzed. The paper also shows how the efficiency of water treatment changed in the course of the filtration cycle. The use of powdered active carbon did not reduce the extent of iron, manganese and ammonia nitrogen removal.

Keywords: Groundwater, powdered active carbon, filtration.