

Wojciech Adamski, Katarzyna Majewska-Nowak

## Zastosowanie reaktorów wielofunkcyjnych do oczyszczania wody

W reaktorach wielofunkcyjnych (często nazywanych hybrydowymi) można realizować równocześnie kilka jednostkowych procesów oczyszczania wody, zarówno fizycznych, chemicznych, jak i biologicznych. Reaktor wielofunkcyjny może więc – przy pewnych ograniczeniach – stanowić substytut zintegrowanego układu oczyszczania, czyli sekwencji niezależnych jednostkowych procesów oczyszczania. Ponieważ w układach zintegrowanych i reaktorach wielofunkcyjnych usuwane są różne frakcje zanieczyszczeń (zawieszone, koloidalne, rozpuszczone, w tym jonowe), to definicję reaktora wielofunkcyjnego można rozszerzyć do następującej formy – reaktor, w którym usuwane są wszystkie (co najmniej większość) frakcje zanieczyszczeń wody. Zatem, jako reaktor wielofunkcyjny może być potraktowany również taki, w którym występuje jeden mechanizm usuwania różnych frakcji zanieczyszczeń, np. reaktor membranowy. Według tej definicji reaktorem wielofunkcyjnym jest też np. kolumna granulowanego węgla aktywnego (GWA), w której mogą być usuwane z wody zarówno substancje koloidalne i rozpuszczone, jak i zawiesiny. Jednakże w takiej sytuacji może nastąpić zmniejszenie skuteczności usuwania pewnej frakcji zanieczyszczeń, np. rozpuszczonej kosztem zaadsorbowania koloidalnej. Zatem definicja reaktora wielofunkcyjnego wymaga doprecyzowania – reaktory wielofunkcyjne do oczyszczania wody są to reaktory, w których jest realizowanych równocześnie kilka procesów jednostkowych, które nie zmniejszają wzajemnie w sposób istotny swojej skuteczności.

Reaktory wielofunkcyjne mogą być stosowane w nowobudowanych zakładach oczyszczania wody, mogą też być rozwiązaniem przyczyniającym się do modernizacji zakładu, np. w sytuacji pogorszenia się jakości ujmowanej wody, poprzez wprowadzenie dodatkowej funkcji do reaktorów już pracujących. Zaletą tego typu rozwiązań, poza ewidentnym zmniejszeniem kosztów inwestycyjnych i mniejszym zapotrzebowaniem zakładu oczyszczania na powierzchnię, jest możliwość elastycznego reagowania na zmianę jakości ujmowanej wody. Stosowane są również reaktory, w których dodatkowe funkcje – jak aktywność biologiczna – powstają spontanicznie (np. kolumny adsorpcyjne z GWA czy też filtry powolne). Reaktory wielofunkcyjne mogą więc stanowić substytut zintegrowanego układu oczyszczania wody, jak również mogą stanowić jeden z elementów układu zintegrowanego.

### Klasyczne reaktory wielofunkcyjne

Do pierwszych reaktorów wielofunkcyjnych należą filtry powolne, w których – obok klasycznych procesów fizycznych – przebiegają również procesy biochemicznego rozkładu związków organicznych z udziałem mikroorganizmów spontanicznie namnażających się w złożu, a wprowadzenie wkładek granulowanego węgla aktywnego dodatkowo intensyfikuje proces usuwania zanieczyszczeń rozpuszczonych. Konieczność znacznego zwiększenia wydajności zakładów oczyszczania wody wymusiła zastąpienie filtracji powolnej procesami koagulacji i filtracji pospiesznej. W tym układzie proces koagulacji rozumiany jest jako destabilizacja układu koloidalnego oraz flokulacja, podczas której poprzez kolizję zdestabilizowanych cząstek koloidalnych powstają większe cząstki (kłaczkiki pokoagulacyjne). Jest to tzw. koagulacja objętościowa, która może być realizowana w wydzielonych reaktorach. Te procesy jednostkowe (koagulacja i flokulacja) mogą też być prowadzone równocześnie z sedymentacją w reaktorze z warstwą osadu zawieszonoego. Koncepcja prowadzenia koagulacji w warstwie osadu zawieszonoego powstała na początku XX w., natomiast intensywne stosowanie tej metody i badania nad jej optymalizacją datują się od lat pięćdziesiątych ubiegłego stulecia. Proces koagulacji–flokulacji w warstwie osadu zawieszonoego – ze względu na mechanizm – można porównać do procesu realizowanego w układzie objętościowym, natomiast zjawiska hydrauliczne są podobne do procesów przebiegających w materiałach porowatych [1]. Proces oczyszczania wody w warstwie osadu zawieszonoego może być intensyfikowany katalitycznymi i sorpcyjnymi właściwościami osadu, co powoduje znaczne zmniejszenie dawki koagulantu, w porównaniu z dawką dającą podobną skuteczność oczyszczania wody w konwencjonalnym układzie koagulacji objętościowej [2]. Zasada działania osadu zawieszonoego oparta jest na hydrodynamicie złożeń fluidalnych, która określa rozdział faz, transport masy, warunki mieszania oraz strukturę osadu zawieszonoego w funkcji prędkości przepływu wody.

Kolejnym krokiem w rozwoju technologii oczyszczania wody było zastosowanie koagulacji kontaktowej w złożach filtrów pospiesznych. W tym reaktorze wielofunkcyjnym przebiegają równocześnie procesy koagulacji, flokulacji, sedymentacji i filtracji. Powstający w złożu żel gromadzi się nie tylko w przestrzeni międzyziarnowej, ale również na powierzchni ziaren, tworząc zamiast pojedynczych kłaczków strukturę sieciową. Spowodowane to jest działaniem sił kohezji i adhezji, które zachodzą między koloidami i cząstkami materiału porowatego oraz siłami adsorpcji,

głównie pomiędzy cząstkami zolu i wodorotlenkami glinu lub żelaza [1]. Powstałe w złożu struktury intensyfikują proces koagulacji, co przyczynia się do zmniejszenia dawki koagulantu. Proces flokulacji w złożu przebiega szybciej, w porównaniu do flokulacji ortokinetycznej w układzie objętościowym i w warstwie osadu zawieszonoego. Nie obserwuje się również ujemnego wpływu niskich temperatur na skuteczność procesu. W filtrach kontaktowych ze złożem piaskowym, obok procesów flokulacji, sedymentacji i filtracji, zachodzi także proces adsorpcji rozpuszczonych zanieczyszczeń na powstających i akumulowanych w złożu kłaczkach, które charakteryzują się względnie dużą powierzchnią właściwą i zdolnością adsorpcyjną.

Konwencjonalny układ koagulacji objętościowej wspomaganą pylistym węglem aktywnym (PWA) spełnia rolę reaktora wielofunkcyjnego, w którym – obok koagulacji i flokulacji – przebiega proces adsorpcji. Wykazano, że skuteczność oczyszczania wody w tego typu reaktorze jest większa niż w układzie zintegrowanym koagulacja–adsorpcja na PWA, tym bardziej, że niektóre pyliste frakcje węgla aktywnego nie są usuwane w procesie sedymentacji, ponieważ tworzą układy koloidalne [3].

Zestawienie klasycznych reaktorów wielofunkcyjnych przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Funkcje klasycznych reaktorów wielofunkcyjnych  
Table 1. Functions of multipurpose reactors

Rodzaj	Funkcja
Filtr powolny	Filtracja, adsorpcja, biodegradacja
Reaktor z zawieszonym osadem pokoagulacyjnym	Flokulacja, sedymentacja
Filtr kontaktowy	Flokulacja, sedymentacja, filtracja
Koagulacja objętościowa wspomaganą PWA	Flokulacja, sedymentacja, adsorpcja
Biologicznie aktywny filtr węglowy	Adsorpcja, biodegradacja

### Modyfikacje klasycznych reaktorów wielofunkcyjnych

Reaktory z warstwą osadu zawieszonoego mogą być uzupełnione o proces adsorpcji poprzez dawkowanie zawiesiny pylistego węgla aktywnego do rurociągu zasilającego reaktor. Dużą rolę w procesie flokulacji w warstwie osadu zawieszonoego odgrywa temperatura, która wpływa na prędkość przepływu wody poprzez zmianę jej lepkości. W zakresie temperatur spotykanych w rzeczywistych układach oczyszczania wody różnice w prędkości przepływu spowodowane zmianami lepkości wody mogą sięgać nawet do 20%. Można je częściowo zniwelować poprzez zachowanie właściwej gęstości powstających kłaczków. Celowe jest zatem zwiększenie gęstości kłaczków w wodzie o niskiej temperaturze w stosunku do gęstości kłaczków w wodzie o temperaturze wyższej.

Dawkowanie pylistego węgla aktywnego, obok wykorzystania zjawiska adsorpcji, umożliwia także stabilizację pracy reaktora z warstwą osadu zawieszonoego. Dawka PWA powinna być odwrotnie proporcjonalna do temperatury wody zarówno z uwagi na stabilność pracy reaktora, jak i na skuteczność procesu adsorpcji. Przy wyższej temperaturze dyfuzyjność cząstek adsorbentu jest większa, czyli

taką samą skuteczność adsorpcji uzyska się przy mniejszej dawce PWA i wyższej temperaturze wody, co przy większej dawce PWA i niższej temperaturze wody.

Zamiana warstwy piasku w reaktorze do filtracji kontaktowej na warstwę adsorpcyjną, np. GWA, intensyfikuje proces adsorpcji, który zachodzi na ziarnach węgla aktywnego i kłaczkach osadu pokoagulacyjnego [4, 5]. Czas pracy warstwy adsorpcyjnej do momentu przebicia złoża podzielony jest na kilkanaście, a nawet kilkadziesiąt cykli filtracji. Liczbę cykli definiuje się jako stosunek maksymalnej ilości adsorbentu w monowarstwie przypadającej na jednostkę masy adsorbentu do ilości zaadsorbowanej w czasie jednego cyklu filtracji przypadającej na jednostkę masy adsorbentu. Ze względu na to, że warstwa adsorpcyjna między cyklami jej regeneracji musi być wielokrotnie płukana, to wytrzymałość mechaniczna ziaren GWA powinna być bardzo duża. Dostępne gatunki GWA mają bardzo dobrą wytrzymałość mechaniczną, zatem reaktor tego typu, przy uwzględnieniu wszystkich innych czynników ograniczających, może znaleźć szerokie zastosowanie w układach oczyszczania wody [5].

Układem wielofunkcyjnym, bardzo skutecznym w usuwaniu zdysocjowanych grup karboksylowych i fenolowych, jest MIEX<sup>®</sup>DOC [6, 7]. Proces ten wykorzystuje specyficzne właściwości poliakrylowej, makroporowatej, silnie zasadowej żywicy o średnicy ziaren około 150 µm, która wymienia zawarte w wodzie aniony, w tym aniony kwasów humusowych, na jony chlorkowe. Wbudowany w strukturę jonitu składnik magnetyczny pozwala na szybką i skuteczną separację jonitu w procesie sedymentacji. Jonit jest recyrkulowany z osadnika do reaktora o pełnym wymieszaniu, a część recyrkulatu kierowana jest do regeneracji. Modyfikacja procesu MIEX<sup>®</sup>DOC, w celu uzyskania większej sprawności oczyszczania wody w reaktorze wielofunkcyjnym, może polegać na dawkowaniu do reaktora – obok żywicy – zhydratyzowanych cząstek PWA. Skuteczność oczyszczania wody w tego typu reaktorze wielofunkcyjnym jest superpozycją skuteczności wymiany jonowej i adsorpcji. Wykazano w licznych badaniach, że między cząstkami żywicy MIEX<sup>®</sup> i PWA nie występują interakcje. Znacznie szybsza dyfuzja jonów, w porównaniu do dyfuzji substancji rozpuszczonych, powoduje, że brak jest konkurencyjności w usuwaniu tych form na żywicy. W układzie reaktor–osadnik formy jonowe usuwane są na żywicy w znacznie krótszym czasie, zaś formy rozpuszczone usuwane są na cząstkach PWA w dłuższym czasie. Różnica ta wynika z faktu, że w osadniku żywica błyskawicznie sedymentuje, natomiast PWA – z uwagi na bardzo słabe właściwości sedymentacyjne – tworzy w osadniku warstwę zawieszoną. PWA przedostaje się do odpływu z osadnika i musi być usuwany w procesie filtracji przez złożę piaskowe. Skuteczność usuwania RWO z wody w reaktorze wielofunkcyjnym MIEX<sup>®</sup>DOC–PWA wynosi blisko 100%. Zestawienie różnych modyfikacji reaktorów wielofunkcyjnych przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Modyfikacje klasycznych reaktorów wielofunkcyjnych  
Table 2. Modifications of classical multipurpose reactors

Rodzaj	Funkcja
Reaktor z zawieszonym osadem pokoagulacyjnym + PWA	Flokulacja, sedymentacja, adsorpcja
Filtr kontaktowy z GWA	Flokulacja, sedymentacja, filtracja, adsorpcja
MIEX <sup>®</sup> DOC + PWA	Wymiana jonowa, adsorpcja, sedymentacja

## Hybrydowe reaktory membranowe

Technologie membranowe pozwalają na rozwiązanie wielu problemów towarzyszących konwencjonalnym metodom oczyszczania wody. Wynika to z faktu, że:

- odpowiednio dobrane membrany są doskonałą barierą dla zanieczyszczeń bez konieczności stosowania reagentów chemicznych,
- jakość wody oczyszczonej nie zależy od składu ujmowanej wody,
- odpadowy koncentrat zawiera jedynie zanieczyszczenia występujące pierwotnie w wodzie,
- wydajność reaktora membranowego może być dopasowana na bieżąco do zapotrzebowania na oczyszczoną wodę.

Teoretycznie, dzięki zróżnicowanym możliwościom separacyjnym, poszczególne ciśnieniowe procesy membranowe mogą zastąpić sekwencje konwencjonalnych układów zintegrowanych do oczyszczania wody. W myśl wcześniej przytoczonej definicji, następujące procesy mogą być sklasyfikowane jako reaktory wielofunkcyjne:

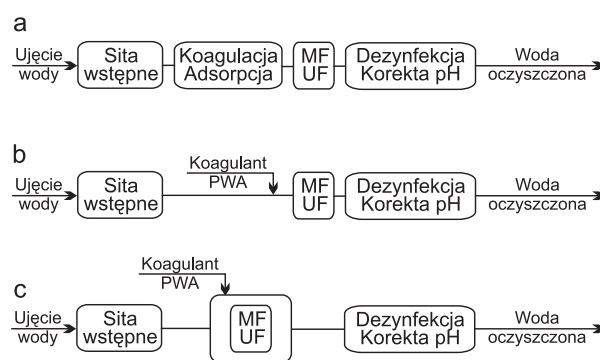
- mikrofiltracja, która umożliwia usuwanie głównie zawiesin, może być substytutem układu sedimentacja-filtracja,
- ultrafiltracja, pozwalająca na separację substancji koloidalnych i wielkocząsteczkowych oraz bakterii i wirusów, może zastąpić koagulację i dezynfekcję,
- nanofiltracja, wykorzystywana do usuwania jonów dwuwartościowych i małocząsteczkowych związków organicznych, może być stosowana jako alternatywa dla chemicznego lub jonitowego zmiękczenia wody i procesu adsorpcji,
- odwrócona osmoza, umożliwiająca separację jonów jednowartościowych i małocząsteczkowych związków organicznych, może zastąpić wymianę jonową i adsorpcję (tab. 3).

Tabela 3. Wielofunkcyjne reaktory membranowe  
Table 3. Multipurpose membrane reactors

Proces	Substytut procesu
Mikrofiltracja	Sedymentacja, filtracja
Ultrafiltracja	Koagulacja, dezynfekcja
Nanofiltracja	Zmiękczenie wody, adsorpcja
Odwrócona osmoza	Wymiana jonowa, adsorpcja

Ze względu na problemy eksploatacyjne instalacji membranowych związane ze zjawiskiem blokowania membran (fouling), które prowadzi do spadku wydajności procesu, skrócenia cyklu pracy membran i wzrostu kosztów eksploatacyjnych, zalecane jest stosowanie układów zintegrowanych, czyli sekwencyjnie połączonych procesów membranowych, głównie ciśnieniowych, z fizyczno-chemicznymi lub biologicznymi metodami wstępnego oczyszczania i końcowego doczyszczania wody. Istnieje również technologiczna i techniczna możliwość stworzenia wielofunkcyjnych reaktorów membranowych, w których – obok zasadniczej separacji membranowej – realizowane są inne jednostkowe procesy oczyszczania wody. Membranowe reaktory wielofunkcyjne mogą być w tym wypadku substytutem zintegrowanych układów membranowych (rys. 1).

Procesy koagulacji i adsorpcji mogą być realizowane w wydzielonych urządzeniach przed filtracją membranową



Rys. 1. Schematy zastosowań procesów membranowych w zintegrowanych układach oczyszczania wody (a – procesy jednostkowe, b – wariant *in-line*, c – układ hybrydowy) [8–10]

Fig. 1. Applications of membrane processes in integrated water treatment systems (a – sequence of unit processes, b – *in-line* variant, c – hybrid system) [8–10]

(rys. 1a) lub poprzez bezpośrednie dawkowanie do oczyszczanej wody koagulantu lub pylistego węgla aktywnego (rys. 1b). W tym ostatnim rozwiązaniu (*in-line*) zawieszina kłaczków pokoagulacyjnych lub cząstek węgla aktywnego separowana jest od oczyszczanej wody przez membrany mikro- lub ultrafiltracyjne. Stwierdzono, że przy odpowiednim doborze modułów membranowych i właściwej ich eksploatacji dawkowanie PWA lub koagulantu nie wpływa znacząco na zmniejszenie wydajności membran [8], przyczynia się jednak do wzrostu jednostkowych kosztów produkcji wody w porównaniu z metodami konwencjonalnymi o około 20% [9], z uwagi na zwiększone zapotrzebowanie na energię. Możliwe jest również wprowadzenie procesu koagulacji lub adsorpcji w ciąg technologiczny membranowego oczyszczania wody w formie układu hybrydowego (rys. 1c). Ten wariant wymaga zastosowania reaktorów z membranami zanurzonymi, do których dawkowany jest koagulant lub adsorbent. Etap separacji membranowej przebiega wówczas w tym samym urządzeniu co proces koagulacji lub adsorpcji.

Bardzo interesującym rozwiązaniem są bioreaktory membranowe (MBR), które umożliwiają połączenie procesów biologicznych z fizyczną separacją za pomocą membran. Rozwiązanie to polega na zanurzeniu modułu membranowego w bioreaktorze. Rola membrany w bioreaktorze membranowym może polegać na:

- oddzieleniu biomasy od oczyszczanej wody,
  - zatrzymaniu na powierzchni membrany rozwijającej się biomasy,
  - wydzieleniu niektórych składników z oczyszczanej wody i ich transporcie do biofilmu,
  - dostarczeniu gazów do biomedium,
  - zatrzymaniu zanieczyszczeń.
- Główne zalety bioreaktorów membranowych w stosunku do konwencjonalnych biologicznych metod oczyszczania to:
- całkowite usunięcie z wody zawiesin, w tym biologicznych,
  - usunięcie bakterii i wirusów (dezynfekcja wody),
  - mniejsze rozmiary instalacji,
  - większe stężenie biomasy w reaktorze, wyższa sprawność procesu.

W technologii oczyszczania wody bioreaktory membranowe znalazły zastosowanie przede wszystkim do usuwania azotanów.

Znane są modyfikacje klasycznych reaktorów MBR, a mianowicie:

– ekstrakcyjny bioreaktor membranowy (EMBR),  
– bioreaktor z membranami jonowymiennymi (IEMBR)  
(tab. 4).

Koncepcja tego typu bioreaktorów membranowych polega na zastosowaniu membran porowatych lub anionowymiennych, najczęściej w formie kapilar, przez wnętrza których przepływa woda zanieczyszczona np. azotanami. Azotany przenikają przez membrany na zasadzie dyfuzji lub transportu jonowego (dializa Donnana) do biofilmu denitryfikującego, rozwijającego się na zewnątrz kapilar. Dostarczenie do strefy biofilmu źródła węgla i donorów elektronów zapewnia właściwe warunki redukcji azotanów. Mimo oczywistych zalet tych reaktorów nie znalazły one jak na razie praktycznego zastosowania.

Tabela 4. Modyfikacje wielofunkcyjnych reaktorów membranowych  
Table 4. Modifications of multipurpose membrane reactors

Rodzaj	Funkcja
Moduł membranowy + koagulant	Koagulacja, filtracja
Moduł membranowy + PWA	Adsorpcja, filtracja
Bioreaktor membranowy (MBR)	Biodegradacja, filtracja, adsorpcja
Ekstrakcyjny bioreaktor membranowy (EMBR)	Filtracja, biodegradacja wyselekcjonowanych związków
Bioreaktor membranowy z membranami jonowymi (IEMBR)	Filtracja, biodegradacja wyselekcjonowanych związków

## Ilościowy opis pracy reaktorów wielofunkcyjnych

Badania i analiza funkcji niektórych reaktorów hybrydowych doprowadziły do sformułowania modeli matematycznych, które pozwalają na określenie sumarycznej skuteczności oczyszczania wody przy założonych parametrach procesowych. Dzięki opracowanym modelom możliwe jest również określenie koniecznej zmiany parametrów procesowych w celu uzyskania stabilnej pracy reaktora (np. reaktora do koagulacji kontaktowej w warstwie osadu zawieszonego czy też jego modyfikacji z PWA) w przypadku zmiany temperatury wody, a także długości cyklu filtracji kontaktowej w warstwie filtracyjnej. Modele matematyczne umożliwiają też określenie skuteczności oczyszczania wody, długości cyklu filtracji i długości cyklu adsorpcji w koagulacji kontaktowej w warstwie GWA.

W reaktorze z osadem zawieszonym modelowana jest optymalna prędkość przepływu wody, przy której uzyskuje się stabilność warstwy osadu. Prędkość tę określa równanie, które uwzględnia prędkość sedymentacji pojedynczej cząstki ( $v_s$ , m/s) opisanej równaniem Allena:

$$v_s = \frac{1}{2} \left( \frac{\rho_c - \rho}{\rho} g \right)^{2/3} \frac{a - \frac{2}{5} a_g}{\mu^{1/3}} \varepsilon^m \quad (1)$$

w którym:

$\rho$  – gęstość wody, kg/m<sup>3</sup>

$\rho_c$  – gęstość kłaczków, kg/m<sup>3</sup>

$g$  – przyspieszenie ziemskie, m/s<sup>2</sup>

$\mu$  – lepkość kinematyczna wody, m<sup>2</sup>/s

$a$  – promień cząstki, m

$a_g$  – górny graniczny promień cząstki, przy której prędkość sedymentacji opisana jest równaniem Stokesa, m

$\varepsilon \in (0, 1)$  – porowatość warstwy ( $\varepsilon = M_w / (M_w + M_c)$ )

$M_w$  – masa wody, kg

$M_c$  – masa kłaczków, kg

Parametr  $m$  zależy od charakteru przepływu wody i zmienia się od ok. 5 w ruchu laminarnym do 2,5 w ruchu turbulentnym.

Ograniczenia w stosowaniu optymalnych prędkości przepływu wody wynikają z mechanicznych właściwości kłaczków, które zależą od jakości wody oraz stosowanych koagulantów i flokulantów.

Wynikający z równania (1) optymalny zakres prędkości przepływu wody wynosi 2,2÷4 m/h, kiedy koagulantem jest siarczan glinu, natomiast podczas stosowania dodatkowo krzemionki aktywnej optymalna prędkość mieści się w zakresie 4,3÷9,0 m/h.

Z równania prędkości sedymentacji Allena wynika, że wpływ temperatury na prędkość przepływu wody ( $v_p$ ) związany jest ze zmianą jej lepkości ( $\mu$ ) zgodnie z zależnością:

$$\frac{v_{p1}}{v_{p2}} = \left( \frac{\mu_2}{\mu_1} \right)^{1/3} \quad (2)$$

Wpływ gęstości kłaczków ( $\rho$ ) na prędkość przepływu wody określa natomiast formuła:

$$\frac{v_{p1}}{v_{p2}} = \left( \frac{\rho_{c1} - \rho}{\rho_{c2} - \rho} \right)^{2/3} \quad (3)$$

W procesie koagulacji kontaktowej w warstwie filtracyjnej długość cyklu filtracji ( $t_c$ ) modelowana jest równaniem:

$$t_c = (q_{maks} \Phi H) / (v_p \gamma c_{ok}) \quad (4)$$

w którym:

$q_{maks}$  – pojemność złoża na zawiesiny (przeliczona na jednostkę objętości złoża), g/m<sup>3</sup>

$c_{ok}$  – zawartość zawiesin pokoagulacyjnych wnoszonych na filtr, g/m<sup>3</sup>

$\Phi$  – sferyczność cząstek złoża

$H$  – wysokość złoża, m

$v_p$  – prędkość przepływu wody, m/h

$\gamma$  – względne zmniejszenie średnicy kapilary międzyziarnej na skutek odkładania się zawiesin w momencie uzyskania krytycznego gradientu prędkości ( $G=220$  1/s)

W celu wprowadzenia parametru  $\gamma$  należy ustalić końcową porowatość złoża, przy założonej hydrodynamice procesu, w momencie uzyskania krytycznej wartości gradientu prędkości. Wykorzystuje się tu równanie Campa na wartość gradientu prędkości.

Matematyczny model skuteczności usuwania różnych frakcji OWO ( $c_e/c_o$ ) w procesie koagulacji objętościowej siarczanem glinu wspomaganym PWA ma następującą postać [12]:

$$c_e/c_o = \exp[-0,63 \exp(0,09 D_k) \exp(0,23 D_w) t] \quad (5)$$

w którym:

$t$  – czas flokulacji, min

Równanie to obowiązuje w przypadku wody powierzchniowej o zawartości OWO w przedziale 2÷5 gC/m<sup>3</sup> oraz  $D_w=5\div75$  gPWA/m<sup>3</sup> i  $D_k=1,5\div3,0$  gAl/m<sup>3</sup>.

Bardziej skomplikowaną budowę mają matematyczne modele biologicznie aktywnych złóż węglowych. Jeden z tych modeli stanowi następujący układ równań [13]:

– równanie czasu pracy złoża ( $t_e^b$ ) do osiągnięcia w odpływie dopuszczalnej zawartości RWO ( $c_e$ ):

$$t_e^b = \frac{H}{v_p} \frac{x_m b c_e (1-\varepsilon) \rho_w}{(1+bc_e)(c_o-c_e)\varepsilon(1-B)} \quad (6)$$

w którym:

$x_m, b$  – parametry równania izotermy adsorpcji Langmuira  
 $\varepsilon$  – porowatość warstwy węgla aktywnego  
 $\rho_w$  – gęstość węgla aktywnego,  $\text{kg/m}^3$   
 $c_o$  – zawartość RWO w dopływie,  $\text{gC/m}^3$   
 $B$  – udział biodegradowalnego węgla w RWO w dopływie  
 – równanie minimalnej (możliwej do osiągnięcia) zawartości RWO w odpływie z kolumny na początku cyklu:

$$c_e^{\min} = c_o - \frac{24(1-\varepsilon)}{\varepsilon d^2} D_{rz} c_i t \quad (7)$$

w którym:

$d$  – miarodajna średnica ziaren węgla,  $\text{m}$   
 $D_{rz}$  – zmodyfikowany równoważny współczynnik dyfuzji,  $\text{m}^2/\text{s}$   
 $t = H/v_p$  – czas kontaktu w złożu,  $\text{s}$

$$c_i(L, t) = c_o \left( 1 - \frac{k_e D_{rz} L}{Sh} - \frac{2 \sin(2\alpha/d) L \exp[-\alpha^2 D_{rz} (d/2)^{-2} t]}{\alpha [1 - (\sin 2\alpha / 2\alpha)]} \right) \quad (8)$$

$c_i$  – stężenie adsorbentu w wewnętrznej strukturze adsorbentu na długości wnikania  $L$  ( $L = d/2$ ),  $\text{g/m}^3$   
 $\alpha$  – parametr równania różniczkowego cząstkowego  
 $k_e$  – współczynnik zewnętrznego przenoszenia masy adsorbentu,  $\text{m/s}$   
 $Sh$  – kryterialna liczba Sherwooda

Modyfikacja równania skuteczności koagulacji objętościowej wspomaganą pylistym węglem aktywnym pozwala modelować proces przebiegający w warstwie osadu zawieszoności o wysokości  $H_w$ , składającego się z osadu pokoagulacyjnego oraz zawiesiny PWA, przy prędkości przepływu  $v_p$  ( $\text{m/min}$ ):

$$c_e/c_o = \exp[-0,63 \exp(0,09 D_k) \exp(0,23 D_w) (H_w/v_p)] \quad (9)$$

Modelowanie procesu koagulacja–adsorpcja w warstwie granulowanego węgla aktywnego jest częściowo oparte o zasady modelowania procesu koagulacji kontaktowej w warstwie filtracyjnej, a więc obejmuje:

- ustalenie końcowej porowatości złoża w momencie uzyskania krytycznej wartości gradientu prędkości mieszania z równania Campa (w celu wyznaczenia parametru  $\gamma$  w równaniu określającym długość cyklu filtracji),
- ustalenie długości cyklu filtracji w funkcji początkowego stężenia zawiesin pokoagulacyjnych, parametrów  $\gamma$  i  $\phi$  oraz wysokości warstwy i prędkości filtracji z równania (4).

Dodatkowym elementem modelu są równania skuteczności procesu adsorpcji na węglu aktywnym w funkcji parametrów zmieniających się w trakcie cyklu filtracji, takich jak dyfuzyjność ośrodka, stopień wyeksploatowania pojemności sorpcyjnej warstwy w jednym cyklu filtracji oraz liczba cykli filtracji do przebicia warstwy. W równaniach tych uwzględnia się również adsorpcyjne właściwości powstałego i zakumulowanego w warstwie filtracyjnej osadu pokoagulacyjnego.

Do opisu skuteczności adsorpcji w procesie koagulacji kontaktowej w złożu GWA wykorzystano równanie pierwszego prawa Ficka dyfuzji ustalonej [5], które przy wysokości warstwy adsorpcyjnej  $H$ , po uwzględnieniu równania określającego promień kapilary międzymiarkowej i po odpowiednim przekształceniu ma postać:

$$c_e/c_o = \exp\left(-\frac{H}{v_p} \frac{144(1-\varepsilon)^2 D_{mz}}{\varepsilon d^2 [6(1-\varepsilon) + \varepsilon]}\right) \quad (10)$$

w którym:

$D_{mz}$  – zastępczy współczynnik dyfuzji molekularnej cząstek adsorbentu,  $\text{m}^2/\text{s}$

Kolejnym elementem modelu jest równanie liczby cykli filtracji do momentu przebicia warstwy węgla aktywnego (N):

$$N = \frac{2x_m b (c_e^p + c_e^k) \rho_w (1-\varepsilon) \gamma c_{ok}}{[2 + b(c_e^p + c_e^k)](c_o^p + c_o^k - c_e^k) \phi q_{maks}} \quad (11)$$

w którym:

$c_e^p$  – stężenie adsorbentu po adsorpcji na początku cyklu filtracji przy gęstości wody bez zawiesiny pokoagulacyjnej,  $\text{g/m}^3$   
 $c_e^k$  – stężenie adsorbentu po adsorpcji na końcu cyklu filtracji przy gęstości  $q_{maks}$  (woda + zawiesiny pokoagulacyjne),  $\text{g/m}^3$   
 $c_o^p$  – początkowe stężenie adsorbentu w dopływie do kolumny,  $\text{g/m}^3$   
 $c_o^k$  – początkowe stężenie adsorbentu pomniejszone o ilość zaadsorbowaną na osadzie pokoagulacyjnym przy  $q_{maks}$ ,  $\text{g/m}^3$

## Wnioski

- ♦ Reaktory wielofunkcyjne mogą stanowić substytut zintegrowanego układu oczyszczania wody lub jeden z jego elementów.
- ♦ Bardzo atrakcyjną alternatywę dla klasycznych reaktorów wielofunkcyjnych stanowią reaktory membranowe i ich modyfikacje.
- ♦ Identyfikacja zjawisk zachodzących w reaktorach wielofunkcyjnych pozwala na konstrukcję modeli matematycznych, które mogą znaleźć zastosowanie do optymalizacji układów technologicznych oczyszczania wody.
- ♦ Praktyczne wykorzystanie modeli matematycznych wymaga określenia poszczególnych parametrów zarówno metodami analitycznymi, jak i w modelowych badaniach laboratoryjnych, a także ich kalibracji.

*Praca została częściowo wykonana w ramach projektu badawczego nr NN 523 424637 finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego.*

## LITERATURA

1. J. MAĆKIEWICZ: Flokulacja w procesach koagulacji i filtracji. PWN, Warszawa 1987.
2. A.L. KOWAL, J. MAĆKIEWICZ: Simulation of the flocculation process in filter beds. Physico-Chemical Methods of Water and Wastewater Treatment, Pergamon Press, Oxford–New York 1980.
3. M. SZLACHTA, W. ADAMSKI: Effects of natural organic matter removal by integrated processes: Alum coagulation and PAC-adsorption. *Water Science and Technology* 2009, No. 10, pp. 1951–1957.
4. W. ADAMSKI, J. MARKIEWICZ: Sposób oczyszczania wody powierzchniowej. Patent nr 19118, Warszawa 1999.
5. W. ADAMSKI, J. MARKIEWICZ, T. CAMMILLARE: Up-flow direct filtration through activated carbon bed. *Environment Protection Engineering* 2000, Vol. 26, No. 3, pp. 53–60.
6. M. KABSCH-KORBUTOWICZ, A. KOZAK, B. KRUPIŃSKA: Ion exchange-ultrafiltration integrated process as a useful method in removing natural organic matter from water. *Environment Protection Engineering* 2008, Vol. 34, No. 2, pp. 79–93.
7. M. MOŁCZAN: Wpływ dawki żywic i czasu kontaktu na skuteczność usuwania zanieczyszczeń organicznych z wody w procesie MIEX<sup>®</sup>DOC. *Ochrona Środowiska* 2006, vol. 28, nr 3, ss. 35–38.
8. A.G. SUNDERLAND: Comparative study of different MF and UF membranes for drinking water production. *Desalination* 1998, Vol. 117, pp. 189–196.
9. A.B. KOŁTUNIEWICZ, E. DRIOLI: Membranes in Clean Technologies. Theory and Practice. Wiley-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA, Weinheim 2008.

10. M. BODZEK, K. KONIECZNY: Wykorzystanie procesów membranowych w uzdatnianiu wody. Projprzem-EKO, Bydgoszcz 2005.
11. J. MALLEVIALLE, P.E. ODENDAAL, M.R. WIESNER: Water Treatment Membrane Processes. AWWA Research Foundation, McGraw-Hill 1996.
12. M. SZLACHTA, W. ADAMSKI: Modelowanie skuteczności procesu adsorpcji na pylistym węglu aktywnym w układzie technologicznym oczyszczania wody. *Ochrona Środowiska* 2008, vol. 30, nr 2, ss. 57–60.
13. W. ADAMSKI: Modele pracy biologicznie aktywnych złóż sorpcyjnych w oczyszczaniu wody. Politechnika Koszalińska, Monografia Wydziału Budownictwa i Inżynierii środowiska, Koszalin 1997.

---

**Adamski, W., Majewska-Nowak, K. Applications of Multipurpose Reactors in Water Treatment. *Ochrona Środowiska* 2010, Vol. 32, No. 1, pp. 3–8.**

**Abstract:** The role of multipurpose reactors and the principles of their application were analyzed, taking into account newly constructed water treatment plants and those modernized by imparting additional functions to the reactors being operated there. The results of this analysis have demonstrated that such approach offers a number of benefits, not only reducing the capital costs and space demands, but also enabling a flexible response to any variations observed in the quality of the taken-in water. A multipurpose reactor may become a substitute for an integrated water treatment system or for one of its elements. Also available are reactors where additional functions (such as biological activity)

are generated spontaneously (e.g. GAC adsorption columns or slow filters). It has, furthermore, been demonstrated that membrane reactors, as well as their modifications, constitute a very attractive alternative to classical multipurpose reactors. The identification of the phenomena occurring in multipurpose reactors makes it possible to construct mathematical models which can be used for the optimization of water treatment trains (such models are shown in the present paper). It has been emphasized that if the models are to be used for engineering applications, their parameters have to be established by analytical methods and laboratory model tests, and the models themselves should be calibrated.

**Keywords:** Water treatment, multipurpose reactor, hybrid reactor, membrane reactor, coagulation, sedimentation, filtration, adsorption, membrane separation.