

Małgorzata Szlachta, Wojciech Adamski

Analiza wpływu pylistego węgla aktywnego na właściwości sedymentacyjne i adsorpcyjne osadu pokoagulacyjnego

Zastosowanie pylistego węgla aktywnego (PWA), jako środka wspomagającego proces koagulacji objętościowej, jest korzystne zarówno ze względu na jego właściwości adsorpcyjne, jak i jego rolę jako obciążnika kłaczków. Działając jako czynnik mostkujący, pylisty węgiel aktywny przyczynia się do lepszej aglomeracji kłaczków i sprawia, że są one trwalsze i szybciej sedymentują, natomiast dzięki właściwościom adsorpcyjnym zwiększa stopień usunięcia rozpuszczonych zanieczyszczeń organicznych z oczyszczonej wody.

Wytworzone w procesie flokulacji zawiesiny kłaczkowate w warunkach stagnacji ulegają sedymentacji, podczas której następuje zagęszczenie kłaczków pod wpływem ich ciężaru i grawitacyjne oddzielenie od nich wody wolnej, co prowadzi do powstania osadu pokoagulacyjnego. Opadanie zawiesin kłaczkowatych jest procesem złożonym i trudnym do opisanego, ponieważ w trakcie sedymentacji zmienia się masa i kształt opadających cząstek. Istotny wpływ na przebieg sedymentacji i grawitacyjnego zagęszczenia osadu pokoagulacyjnego ma gęstość kłaczków, która najczęściej przyjmuje wartości z przedziału $1002 \div 1006 \text{ kg/m}^3$ [1,2]. Przyczyną tak małej gęstości, równej w przybliżeniu gęstości wody, jest bardzo duży udział masowy wody w masie kłaczków, który najczęściej wynosi $95 \div 99\%$. Objętość, skład i właściwości osadu pokoagulacyjnego zależą przede wszystkim od składu oczyszczonej wody, dawki i rodzaju koagulantu oraz warunków mieszania. Kłaczkowie powstające w procesie koagulacji charakteryzują się bardzo dużą zmiennością kształtu, wielkości i wytrzymałości, co znacznie utrudnia ich klasyfikację. Ze względu na nieregularność kształtów, pomiar wielkości kłaczków następuje wiele problemów. Autorzy prac [3,4] podają, że średni wymiar kłaczków wynosi około $0,025 \text{ cm}$, a zdaniem autorów [5] – około $0,0035 \text{ cm}$. Z kolei prace [6] i [2] donoszą o zakresie wielkości kłaczków wynoszącym odpowiednio $0,0025 \div 0,01 \text{ cm}$ i $0,05 \div 0,3 \text{ cm}$.

Osad pokoagulacyjny charakteryzuje się dużą porowatością i nieregularnością oraz luźną strukturą o ograniczonej wytrzymałości. Z tego względu wytrącający się w procesie hydrolizy koagulantu (siarczanu glinu) wodorotlenek wykazuje pewne właściwości adsorpcyjne. Powierzchnia właściwa zawiesin $\text{Al}(\text{OH})_3$ może wynosić od $30 \text{ m}^2/\text{g}$ do nawet $275 \text{ m}^2/\text{g}$, tj. około $1/3$ powierzchni węgla aktywnego. Porowatość kłaczków wynika z olbrzymiej liczby

kanalików powstających w wyniku zlepiania się cząstek koloidalnych. Najbardziej aktywne są świeżo powstające kłaczkowie, a powierzchnia dostępna do adsorpcji zanieczyszczeń jest wówczas największa, natomiast w miarę zbijania i starzenia się kłaczków ulega ona zmniejszeniu [1,7,8,11].

Celem prezentowanych badań była ocena wpływu pylistego węgla aktywnego, dawkowanego w procesie koagulacji objętościowej, na właściwości adsorpcyjne i sedymentacyjne osadu pokoagulacyjnego. Analizowano zmiany ilości zsedymetowanej zawiesiny kłaczkowatej w zależności od dawki PWA oraz określono zdolność adsorpcyjną osadu powstałego w procesie koagulacji i koagulacji wspomaganą PWA stosunku do rozpuszczonych substancji organicznych obecnych w badanej wodzie naturalnej.

Metody badawcze

Przedmiotem badań była woda powierzchniowa z Odry, w której zawartość rozpuszczonego węgla organicznego (RWO) wynosiła $3,78 \text{ gC/m}^3$, absorbancja w $\text{UV}_{254 \text{ nm}}^1$ była równa $12,88$, natomiast absorbancja właściwa w nadfiolecie (SUVA) wynosiła $3,41 \text{ m}^3/\text{gC}\cdot\text{m}$.

W celu określenia wpływu PWA na sedymentację kłaczków wykonano serię badań, w której koagulację z adsorbentem i bez niego realizowano z dawką koagulantu $2,0 \text{ gAl/m}^3$. Badania przeprowadzono w reaktorach porcyjnych z zastosowaniem następujących czasów kontaktu i warunków mieszania wyznaczonych w pracy [9,10]: czas szybkiego mieszania 180 s (200 obr./min), czas flokulacji 1800 s (30 obr./min). Bezpośrednio po zakończeniu flokulacji i wyłączeniu mieszadeł następowała sedymentacja zawiesin, w trakcie której ciecz nadosadową odprowadzano po 5 min , 15 min , 30 min , 60 min , 90 min i 120 min . W ten sposób określono ilość zawiesin kłaczkowatych pozostających w wodzie po określonym czasie sedymentacji. Analizowano również kinetykę sedymentacji pylistego węgla aktywnego. Przebieg badań był podobny, przy czym określone ilości adsorbentu mieszano przez 33 min (sumaryczny czas szybkiego mieszania i flokulacji) z wodą destylowaną. Pylisty węgiel aktywny w ilości $5 \div 75 \text{ g/m}^3$ dawkowano równocześnie z koagulantem.

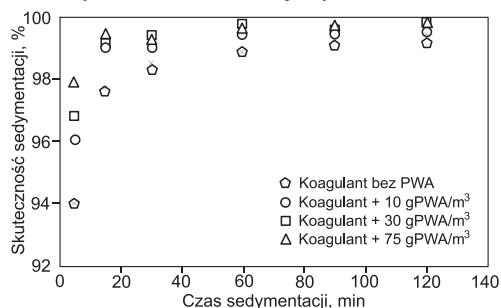
Zdolność adsorpcyjną osadu pokoagulacyjnego określono na podstawie badań, w których testy koagulacji i koagulacji-adsorpcji realizowano z zastosowaniem czasów i warunków mieszania, dawki koagulantu, dawek adsorbentu oraz sekwencji dawkowania reagentów, takich jak w serii badań dotyczącej właściwości sedymentacyjnych

Dr inż. M. Szlachta, prof. dr hab. inż. W. Adamski: Politechnika Wroclawska, Wydział Inżynierii Środowiska, Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska, Wybrzeże S. Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław
malgorzata.szlachta@pwr.wroc.pl, wojciech.adamski@pwr.wroc.pl

zawiesin pokoagulacyjnych. Zawiesiny kłaczkowate wytworzone w procesie flokulacji w obecności adsorbentu i flokulacji bez niego sedymentowały przez 2 h. Po tym czasie osad, który opadł na dno reaktora, mieszano z oczyszczoną wodą przez 1 h, stosując gradient prędkości 10 l/s. Próbkę wody pobrano po 15 min, 30 min, 45 min i 60 min procesu, przesączono przez sączek membranowy o średnicy porów 0,45 μm i oznaczono w nich RWO, wykorzystując do tego celu analizator TOC-5050 (Shimadzu), natomiast przy użyciu spektrofotometru UV-1202 (Shimadzu) oznaczono absorbancję w UV. Pomiar mętności wykonano przy zastosowaniu mętnościomierza 2100N IS (Hach).

Dyskusja wyników badań

Oceny wpływu PWA na właściwości sedymentacyjne zawiesin pokoagulacyjnych dokonano na podstawie analizy zmian ilości zawiesiny kłaczkowatej wytworzonej w procesie koagulacji bez i z dodatkiem węgla aktywnego. Otrzymane wyniki badań obrazuje rysunek 1.



Rys. 1. Skuteczność sedymentacji zawiesin kłaczkowatych powstałych podczas koagulacji bez i wspomaganą PWA
Fig. 1. Flocs sedimentation efficiency during coagulation and PAC-aided coagulation

Wyniki badań wskazują, że wspomaganie koagulacji PWA nie tylko poprawiło właściwości sedymentacyjne tworzących się w trakcie flokulacji aglomeratów, lecz także przyczyniło się do powstawania ciężkich i trwałych kłaczków. Większa dawka adsorbentu przyspieszyła sedymentację kłaczków. Zmiany w sedymentacji zawiesiny po koagulacji konwencjonalnej i wspomaganą adsorbentem były szczególnie widoczne w pierwszych kilkudziesięciu minutach procesu, gdy tymczasem różnice w ilości zsedymetowanych kłaczków po pierwszej godzinie były minimalne. Na przykład zastosowanie PWA w ilości 30 g/m³ sprawiło, że po 5 min zawiesiny opadły w 96,8%, a po 30 min już w 99,4%. Z kolei kłaczkowate, które powstały podczas flokulacji bez PWA, opadły odpowiednio ze skutecznością 94% i 98,5%. Z porównania ilości zawiesin kłaczkowatych pozostałych w wodzie po czasie opadania 0,5 h, 1 h i 2 h wynika, że czas sedymentacji może być znacznie krótszy niż przyjęte w badaniach 2 h, gdyż stosując dawki PWA z zakresu 5÷75 g/m³ przyrost masy kłaczków, które opadły między 1 h i 2 h procesu wynosił średnio zaledwie 0,2%, natomiast między 0,5 h i 2 h – około 0,4%. Badając kinetykę sedymentacji samego PWA zaobserwowano, że w zakresie testowanych dawek po 2 h sedymentacji nadal pozostało w wodzie średnio około 18% węgla aktywnego (tab. 1).

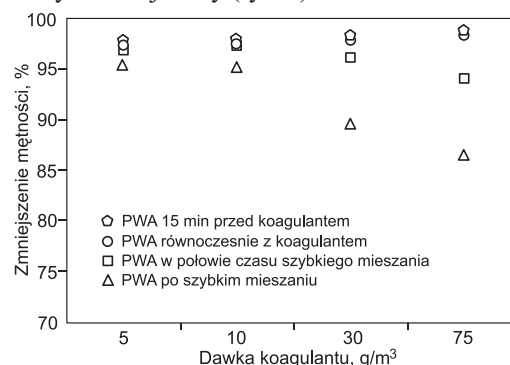
Pozostawanie ziaren PWA w wodzie nadosadowej wiąże się z niebezpieczeństwem przedostania się do oczyszczonej wody adsorbentu będącego nośnikiem zasorbowanych zanieczyszczeń. Przeprowadzone badania dowodzą, jak ważną rolę w optymalizacji procesu koagulacji-adsorpcji odgrywa właściwe wbudowanie cząstek PWA w strukturę

Tabela 1. Ilość pylistego węgla aktywnego pozostałego w wodzie po sedymentacji
Table 1. Quantity of PAC persisting in the water after sedimentation

Czas min	Pozostały PWA w wodzie zależnie od dawki, %			
	5 g/m ³	10 g/m ³	30 g/m ³	75 g/m ³
5	34	40	39	41
15	30	30	35	33
30	24	28	30	29
60	22	23	26	25
90	18	20	25	23
120	12	19	20	18

kłaczkowatej, a co za tym idzie – odpowiednią kolejność dawkowania adsorbentu i koagulantu.

W celu wykazania istotności właściwego doboru sekwencji dawkowania reagentów podczas koagulacji prowadzonej łącznie z adsorpcją na PWA, przeprowadzono dodatkowo serię testów, w których zbadano cztery warianty dawkowania PWA – 15 min przed koagulantem, równocześnie z nim oraz w trakcie i po szybkim mieszaniu. Oceny poszczególnych sekwencji dawkowania dokonano na podstawie porównania skuteczności zmniejszania mętności oczyszczanej wody (rys. 2).



Rys. 2. Wpływ sekwencji dawkowania koagulantu i PWA na zmniejszenie mętności wody
Fig. 2. Effect of the sequence of coagulant and PAC dosage on the turbidity removal

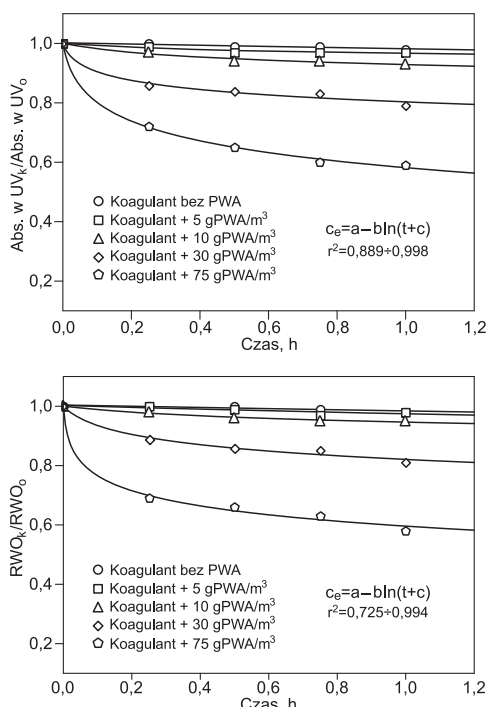
Podczas dawkowania adsorbentu po szybkim mieszaniu stwierdzono, że mętność wody po procesie zwiększała się wraz z jego dawką. Przyczyną większej mętności wody po procesie w przypadku, gdy węgiel dawkowano po szybkim mieszaniu, był brak odpowiedniego wymieszania adsorbentu z wodą, prowadzący do niewłaściwego wbudowania cząstek PWA w strukturę kłaczków i pozostawiania jego dużych ilości w wodzie nadosadowej. Z kolei pozostawianie w wodzie nadosadowej cząstek PWA, które pełnią rolę nośników zasorbowanych zanieczyszczeń, może prowadzić również do zwiększenia ryzyka wtórnego zanieczyszczenia wody oczyszczonej. Ponadto ziarna węgla aktywnego mogą pełnić rolę zarodków powstających kłaczków, a dawkowanie PWA dopiero po szybkim mieszaniu ogranicza jego możliwości w tym zakresie. Dawkowanie PWA z kilkunastominutowym wyprzedzeniem nie jest najlepszym rozwiązaniem, gdyż w warunkach technicznych wiąże się to z koniecznością wprowadzenia do układu technologicznego dodatkowego reaktora kontaktowego, co powoduje wzrost kosztów oczyszczania wody wynikający z większego zużycia energii. Na tej podstawie – jako optymalny – przyjęto wariant jednoczesnego dawkowania koagulantu i adsorbentu, który zastosowano w prezentowanych badaniach.

Właściwości adsorpcyjne osadu pokoagulacyjnego określono w stosunku do rozpuszczonych substancji organicznych obecnych w wodzie po procesie koagulacji realizowanej z dodatkiem i bez adsorbentu węglowego. Skuteczność procesu koagulacji i koagulacji-adsorpcji w usuwaniu RWO i zmniejszaniu absorbancji w UV w badanej wodzie powierzchniowej przedstawiono w tabeli 2.

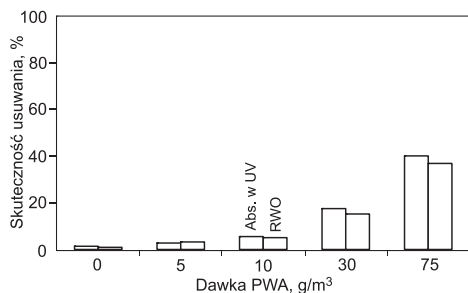
Tabela 2. Skuteczność koagulacji bez i wspomaganą PWA w usuwaniu zanieczyszczeń organicznych z wody
Table 2. Efficiency of coagulation and PAC-aided coagulation in the removal of organic pollutants

Wskaźnik	Skuteczność procesu zależnie od dawki PWA, %				
	0 g/m ³	5 g/m ³	10 g/m ³	30 g/m ³	75 g/m ³
Abs. w UV	57,1	60,1	64,6	73,8	86,8
RWO	39,9	48,1	51,3	57,4	74,9

Z kolei wyniki badań, w których stopień zanieczyszczenia organicznego zmieniał się w zależności od czasu mieszania osadu z wodą naturalną, o poziomie zanieczyszczenia podanym w tabeli 2, przedstawiono w postaci krzywych kinetycznych na rysunku 3, natomiast procentową skuteczność adsorpcji zanieczyszczeń po 1 h trwania procesu obrazuje rysunek 4.



Rys. 3. Krzywe kinetyczne adsorpcji substancji organicznych na osadzie powstałym po koagulacji bez i wspomaganą PWA
Fig. 3. Kinetic curves of organic matter adsorption onto coagulation sludge and PAC-aided coagulation sludge



Rys. 4. Skuteczność usuwania substancji organicznych na osadzie podczas koagulacji bez i PWA (czas procesu 1 h)
Fig. 4. Efficiency of organic matter removal onto coagulation sludge and PAC-aided coagulation sludge (contact time 1 h)

Osad wytworzony w procesie koagulacji oraz koagulacji wspomaganą PWA miał zdolność do adsorbowania substancji organicznych pozostałych w oczyszczonej wodzie. Jednakże osad po koagulacji bez adsorbentu miał niewielkie możliwości w tym zakresie (po 1 h skuteczność usuwania RWO – 0,9%, a UV – 1,3%). Z kolei znacznie lepsze właściwości miał osad powstały w wyniku koagulacji-adsorpcji z PWA, głównie ze względu na obecność w jego składzie porowatego adsorbentu węglowego. Skuteczność usuwania frakcji organicznych rosła wraz ze wzrostem dawki PWA i czasem kontaktu osadu z wodą. Skuteczność usuwania RWO pozostałego w wodzie oczyszczonej wynosiła 3,1÷36,8%, natomiast sprawność zmniejszania absorbancji w UV mieściła się w granicach od 2,9% do 40%, odpowiednio w zakresie dawek PWA od 5 g/m³ do 75 g/m³.

Skuteczność procesu adsorpcji prowadzonej łącznie z koagulacją jest superpozycją skuteczności adsorpcji na kłaczkach osadu pokoagulacyjnego i PWA. Jednakże adsorpcja na kłaczkach osadu w prezentowanych badaniach miała mniejszy udział w sumarycznej skuteczności procesu. Mała wydajność adsorpcji na kłaczkach osadu pokoagulacyjnego mogła wynikać z tego, że przy pH wody, w którym realizowano badania (6,0), mechanizm adsorpcji zanieczyszczeń na powierzchni kłaczek nie był dominujący. Kłaczkowata struktura osadu, w skład którego wchodził adsorbent, charakteryzowała się powierzchnią właściwą zwiększającą skuteczność adsorpcji. Skuteczność ta była większa, gdy zwiększano dawkę PWA, co należy przypisać właściwościom adsorpcyjnym PWA. Duża zdolność osadu, który powstał w wyniku koagulacji wspomaganą PWA, do adsorbowania rozpuszczonych frakcji organicznych świadczyła o niepełnym wykorzystaniu powierzchni dostępnej do adsorpcji PWA w trakcie procesu koagulacji.

Podsumowanie

◆ Wspomaganie procesu koagulacji pylistym węglem aktywnym w znaczący sposób przyczyniło się do poprawy właściwości sedymentacyjnych zawiesin kłaczkowatych powstałych podczas flokulacji. Zwiększenie stopnia sedymentacji zawiesin, szczególnie widoczne w pierwszych kilkunastu minutach procesu, pozwoliło na osiągnięcie porównywalnej skuteczności w czasie krótszym o około 50÷75% niż przyjęty w badaniach dwugodzinny czas sedymentacji.

◆ Z analizy kinetyki sedymentacji PWA wynika, że po dwugodzinnej sedymentacji, niezależnie od dawki PWA, nadal pozostało w wodzie nadosadowej średnio około 18% ilości zastosowanego adsorbentu. W związku z tym niewłaściwe wbudowanie cząstek PWA w strukturę kłaczka może prowadzić do pozostawania w wodzie ziaren PWA wraz zaadsorbowanymi zanieczyszczeniami. Dlatego w optymalizacji procesu koagulacji wspomaganą PWA szczególną uwagę należy poświęcić właściwemu doborowi kolejności dawkowania koagulantu i adsorbentu.

◆ Osad powstały podczas koagulacji oraz koagulacji-adsorpcji na PWA miał zdolność do adsorbowania rozpuszczonych substancji organicznych, mierzonych zawartością RWO i absorbancją w UV, pozostałych w oczyszczonej wodzie. Jednakże wydajność adsorpcji na osadzie po koagulacji bez adsorbentu była niewielka, w porównaniu z możliwościami, jakie miał osad powstały w procesie koagulacji wspomaganą PWA.

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

LITERATURA

1. M.M. SOZAŃSKI: Właściwości reologiczne uwodnionych osadów pokoagulacyjnych. Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, seria Monografie nr 11, Wrocław 1976.
2. M.M. SOZAŃSKI: Charakterystyka laminarnego płynięcia osadów pokoagulacyjnych jako podstawa oceny parametrów ich transportu rurowego. Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, seria Monografie nr 28, Wrocław 1988.
3. D.H. BACHE, E. RASOOL, D. MOFFAT, F.J. MCGILLIGAN: On the strength and character of alumino-humic flocs. *Water Science and Technology* 1999, Vol. 40, No. 9, pp. 81–88.
4. P.T. SPICER, S.E. PRATSINIS, J. RAPER, R. AMAL, G. BUSHHELL, G. MEESTERS: Effect of shear schedule on particle size, density, and structure during flocculation in stirred tanks. *Powder Technology* 1998, Vol. 97, No. 1, pp. 26–34.
5. L. HO, G. NEWCOMBE: Effect of NOM, turbidity and floc size on the PAC adsorption of MIB during alum coagulation. *Water Research* 2005, Vol. 39, No. 15, pp. 3668–3674.
6. J.E. VAN BENSCHOTEN, J.K. EDZWALD: Chemical aspects of coagulation using aluminum salts. I. Hydrolytic reactions of alum and polyaluminum chloride. *Water Research* 1990, Vol. 24, No. 12, pp. 1519–1526.
7. M.M. SOZAŃSKI, A. JANKOWSKA, E. BRONIEK: Ocena struktury porowatej i powierzchni właściwej osadów pokoagulacyjnych. *Ochrona Środowiska* 1987, vol. 9, nr 2–3, ss. 65–69.
8. P. JARVIS, B. JEFFERSON, S.A. PARSONS: Floc structural characteristics using conventional coagulation for a high DOC, low alkalinity surface water source. *Water Research* 2006, Vol. 40, No. 14, pp. 2727–2737.
9. M. SZLACHTA: Analiza zjawisk w koagulacji objętościowej wspomaganiej pylistym węglem aktywnym. Rozprawa doktorska, Politechnika Wrocławska, Wydział Inżynierii Środowiska, Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska, Wrocław 2007 (praca niepublikowana).
10. M. SZLACHTA, W. ADAMSKI: Wpływ pylistego węgla aktywnego na usuwanie mało- i wielkocząsteczkowych związków organicznych w procesie koagulacji siarczanem glinu. *Ochrona Środowiska* 2008, vol. 30, nr 4, ss. 39–43.
11. J. GUMIŃSKA: Badania wpływu sedymentacji w procesie dwustopniowej koagulacji substancji humusowych w wodzie na zdolność rozbitych kłaczków pokoagulacyjnych do powtórnej aglomeracji. *Ochrona Środowiska* 2007, vol. 29, nr 2, ss. 9–12.

Szlachta, M., Adamski, W. Effect of Powdered Activated Carbon on the Settability and Adsorptive Properties of Coagulation Sludge. *Ochrona Środowiska* 2009, Vol. 31, No. 1, pp. 37–40.

Abstract: The paper addresses the problem of how the powdered activated carbon (PAC) applied during coagulation affects the settling and adsorptive properties of coagulation sludge. The quantity of the settled flocs was related to the PAC dose used, whereas the adsorptive capacity of the sludge produced in the processes of coagulation and PAC-aided coagulation was determined in relation to the dissolved organic substances (expressed as DOC and UV absorbance) that were present in natural water. PAC-aided coagulation was found to substantially improve the settling properties of the coagulation sludge, thus making it possible to achieve a comparable efficiency in a time by approx. 50 to 75% shorter than the time of two hours adopted for sedimentation in our study. Kinetic analysis of

PAC sedimentation has revealed that after 2 hours of the process approx. 18% of the adsorbent persisted in the water on average. For this reason it is recommended that during optimization of the PAC-aided coagulation process particular consideration should be given to the sequence in which the coagulant and adsorbent are dosed, in order to reduce the risk that the PAC grains will penetrate into the treated water. The sludge produced in the processes of coagulation and coagulation–PAC adsorption displayed a capacity to adsorb dissolved organic substances from the treated water. The efficiency of adsorption onto the coagulation sludge, however, was poor as compared to the sludge produced during the process where coagulation was combined with PAC adsorption.

Keywords: Water treatment, coagulation, adsorption, powdered activated carbon (PAC), sedimentation, coagulation sludge.