

Małgorzata SZLACHTA, Wojciech ADAMSKI

*Politechnika Wrocławska
Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska
Wrocław*

MODELOWANIE PROCESU SORPCJI NA PYLISTYM WĘGLU AKTYWNYM ZINTEGROWANEGO Z KOAGULACJĄ OBJĘTOŚCIOWĄ

MODELING OF SORPTION ON POWDERED ACTIVATED CARBON INTEGRATED WITH CONVENTIONAL COAGULATION

This paper presents the mathematical model of sorption on powdered activated carbon integrated with alum coagulation. The model proposed relates the efficiency of dissolved organic carbon removal to time, powdered activated carbon dose and coagulant dose. The empirical formulae of velocity coefficient of adsorbate mass transport have been included.

1. Wprowadzenie

Efektywne usunięcie naturalnych związków organicznych z ujmowanych wód w ostatnim czasie nabrało istotnego znaczenia. Obecność substancji organicznych w oczyszczanej wodzie nie stanowi co prawda bezpośredniego zagrożenia dla zdrowia człowieka, jednak ich eliminacja jest niezmiernie ważna ze względu na niebezpieczeństwo powstawania ubocznych produktów dezynfekcji. Wody naturalne to złożone układy heterogeniczne charakteryzujące się zmiennością składu fizyczno-chemicznego i dużą różnorodnością występujących w nich zanieczyszczeń. Powszechnie stosowane technologie oczyszczania – koagulacja z filtracją pośpieszną, niejednokrotnie nie są w stanie sprostać rosnącym wymaganiom co do jakości wody, szczególnie gdy konieczne jest skuteczne usunięcie prekursorów ubocznych produktów dezynfekcji. Z kolei stosowanie dostępnych wysokosprawnych technik oczyszczania, takich jak wymiana jonowa, procesy membranowe czy sorpcja na granulowanym węglu aktywnym, ze względów ekonomicznych i technicznych jest często ograniczone, szczególnie w małych zakładach oczyszczania wody.

Intensyfikacja koagulacji w usuwaniu zanieczyszczeń organicznych jest możliwa dzięki zastosowaniu optymalnych parametrów procesowych. Jednakże jej skuteczność

może zmieniać się w szerokim zakresie w zależności od specyfiki zanieczyszczeń występujących w ujmowanej wodzie [1-3]. Zastosowanie pylistego węgla aktywnego (PWA) jako środka wspomagającego proces koagulacji przyczynia się do zwiększenia stopnia usunięcia rozpuszczonych frakcji organicznych, zmniejszenia dawki koagulantu i poprawy właściwości sedymentacyjnych zawiesiny kłaczkowatej [4-6].

Układ, w którym proces adsorpcji na pylistym węglu aktywnym realizowany jest łącznie z koagulacją, jest swoistego rodzaju reaktorem wielofunkcyjnym, w którym zachodzi zjawisko destabilizacji cząstek koloidalnych, flokulacji oraz sorpcji na PWA i tworzących się we flokulacji kłaczkach. O ile dwa pierwsze zjawiska są typowe dla procesu koagulacji, o tyle sorpcja jest charakterystyczna dla całego układu. Analizując proces sorpcji 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. Kinetyka adsorpcji analizuje poszczególne etapy przenoszenia masy adsorbentu. Pierwszym z nich jest transport adsorbowanych cząstek w masie roztworu w pobliżu powierzchni adsorbentu. W tym etapie przenoszenie masy adsorbentu odbywa się w wyniku dyfuzji, dyspersji i adwekcji, podczas gdy dyspersja i adwekcja, w przypadku realizowania procesu w układzie porcjowym, wynikają z warunków mieszania. Drugim etapem jest dyfuzja w warstwie granicznej w pobliżu powierzchni adsorbentu, trzecim dyfuzja w kapilarach cząstek adsorbentu, a czwartym dyfuzja powierzchniowa. Ostatni, piąty etap, tzw. adsorpcja właściwa, polega na lokalizacji cząstek adsorbentu na aktywnych miejscach adsorbentu i zachodzi on najszybciej, dlatego nie limituje kinetyki adsorpcji [7].

Podstawowymi równaniami kinetyki procesów dyfuzyjnych w środowisku jednorodnym są prawa Ficka. 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 [8]:

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

gdzie: m – masa adsorbentu, g; t – czas dyfuzji, s; C – stężenie adsorbentu, g/m³; r – droga dyfuzji, m; F – powierzchnia przekroju strumienia dyfuzji, m²; D_m – współczynnik dyfuzji molekularnej, m²/h.

Równanie pierwszego prawa Ficka dyfuzji w stanie ustalonym wykorzystano w zaproponowanym modelu matematycznym opisującym efektywność procesu sorpcji na pylistym węglu aktywnym zintegrowanego z procesem koagulacji objętościowej. W pracy przedstawiono wyprowadzenie modelu, który pozwala na określenie skuteczności procesu przy znajomości czasu kontaktu, dawki stosowanego koagulantu i adsorbentu oraz wyprowadzenie wzorów empirycznych opisujących współczynnik szybkości przenoszenia masy adsorbentu.

2. Założenia do modelu

Ze względu na skomplikowany charakter zjawiska, przyjęto że wszystkie pojedyncze ziarna PWA oraz objętość wody przypadająca na jedno ziarno węgla mają kulisty kształt. Promień objętości wody oznaczono jako r_{H_2O} , a promień ziarna adsorbentu jako r_{PWA} . Ponadto założono, że cząstka adsorbentu jest usytuowana centralnie w objętości wody.

Na podstawie przeprowadzonych pomiarów wielkości cząstek adsorbentu za miarodajną średnicę ziarna węgla (d_{PWA}) przyjęto średnicę $d_{50} = 15,8 \cdot 10^{-6}$ m. Z klei promień objętości wody otaczającej jedno ziarno PWA wyznaczono dla objętości oczyszczanej wody przypadającej na jedną cząstkę adsorbentu w stanie zhydratyzowanym, a wyniki tych obliczeń zawarto w pracy [9]. Promień ten zmieniał się w zależności od dawki adsorbentu, i dla prób wody o objętości 2 dm^3 , wynosił od $2,911 \cdot 10^{-4}$ do $1,602 \cdot 10^{-4}$ m, odpowiednio dla dawki PWA (D_{PWA}) z zakresu od 5 do 75 g/m^3 .

3. Sformułowanie modelu

Do opisu skuteczności sorpcji wykorzystano równanie pierwszego prawa Ficka (wzór 1). Uwzględniając masę adsorbentu równą:

$$m = (C_e - C_i) \cdot V, \quad (2)$$

gdzie: 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 przybrało następującą postać:

$$\frac{4}{3} r \frac{d}{dt} (C_e - C_i) dr = -D_m dC. \quad (3)$$

Po rozdzieleniu zmiennych i scałkowaniu lewej strony powyższego równania w granicach od r_{H2O} do r_{PWA} , a prawej w granicach od C_e do C_i otrzymano:

$$\frac{d}{dt} (C_e - C_i) = - \frac{3D_m}{2(r_{H2O}^2 - r_{PWA}^2)} (C_e - C_i). \quad (4)$$

Przy założeniu, że stężenie adsorbentu w filmie granicznym C_i jest stałe, powyższe równanie przyjęło postać:

$$\frac{dC_e}{dt} = - \frac{3D_m}{2(r_{H2O}^2 - r_{PWA}^2)} (C_e - C_i), \quad (5)$$

w którym wyrażenie po prawej stronie równania definiuje współczynnik szybkości przenoszenia masy adsorbentu (K) określający dyfuzyjność układu i jego geometrię:

$$K = \frac{3D_m}{2(r_{H2O}^2 - r_{PWA}^2)}. \quad (6)$$

Wprowadzając podstawienia:

$$C_e = C_0 - C_a, \quad (7)$$

$$\delta = \frac{C_a}{C_R}, \quad (8)$$

w których: C_0 – początkowe stężenie adsorbentu, g/m^3 ; C_a – stężenie zaadsorbowane, g/m^3 ; C_R – stężenie równowagowe, g/m^3 , równanie (5) i (6) przekształcono do postaci:

$$\frac{d\delta}{dt} = K \left(\frac{C_0}{C_R} - \delta - \frac{C_i}{C_R} \right). \quad (9)$$

Przy założeniu, że desorpcja zachodzi w pomijalnie małym stopniu, czyli stężenie adsorbentu w filmie granicznym C_i jest znacznie mniejsze od stężenia równowagowego C_R , otrzymano:

$$\frac{d\delta}{dt} = K \left(\frac{C_0}{C_R} - \delta \right), \quad (10)$$

$$\frac{C_R}{C_0} \cdot \frac{d\delta}{dt} = K \left(1 - \frac{C_R}{C_0} \delta \right). \quad (11)$$

Z kolei po rozdzieleniu zmiennych i obustronnym scałkowaniu powyższego równania otrzymano:

$$-\ln \left(1 - \frac{C_R}{C_0} \delta \right) = K \cdot t. \quad (12)$$

Po przekształceniach ostateczna postać równania opisującego efekt procesu sorpcji na PWA realizowanego w układzie z koagulacją objętościową jest następująca:

$$\frac{C_e}{C_0} = e^{-Kt}. \quad (13)$$

4. Wyznaczenie współczynnika szybkości przenoszenia masy adsorbentu

Po przekształceniu równania (13) ze względu na K otrzymano:

$$K = -\frac{1}{t} \cdot \ln \frac{C_e}{C_0}. \quad (14)$$

Z powyższego wzoru wyznaczono wartości współczynnika szybkości przenoszenia masy adsorbentu dla układu, w którym sorpcja realizowana była oddzielnie (WS+PWA) i łącznie z koagulacją (WS+K+PWA). Współczynnik K dla określonego czasu procesu zmieniał się w funkcji skuteczności usuwania substancji organicznych mierzonych poziomem rozpuszczonego węgla organicznego (RWO) (wzór 14), wyrażonej jako stosunek stężenia RWO pozostałego w wodzie po procesie do początkowego jego stężenia. W przeprowadzonych badaniach, których wyniki przedstawiono w pracy [9] wykazano, że skuteczność sorpcji zanieczyszczeń z wody naturalnej była w szczególności determinowana wartością pH, czasem kontaktu PWA z oczyszczaną wodą i dawką adsorbentu. W analizowanym przypadku, realizując sorpcję przy pH równym 6,0 i czasie kontaktu wynoszącym 1 h, skuteczność usuwania adsorbatów zmieniała się w funkcji dawki PWA. Z kolei w układzie, w którym sorpcja realizowana była symultanicznie z koagulacją dodatkowym czynnikiem, od którego zależały końcowe efekty procesu, była dawka koagulantu.

Ze statystycznej analizy zależności współczynnika K od D_{PWA} i dawki stosowanego koagulantu $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ (D_k) 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 odchyleń i maksymalizację współczynnika determinacji r^2 . W wyniku przeprowadzonych analiz regresji ustalono wzory empiryczne opisujące

współczynnik szybkości przenoszenia masy adsorbatu dla układu, w którym sorpcja realizowana była oddzielnie (WS+PWA):

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

oraz symultanicznie z koagulacją (WS+K+PWA):

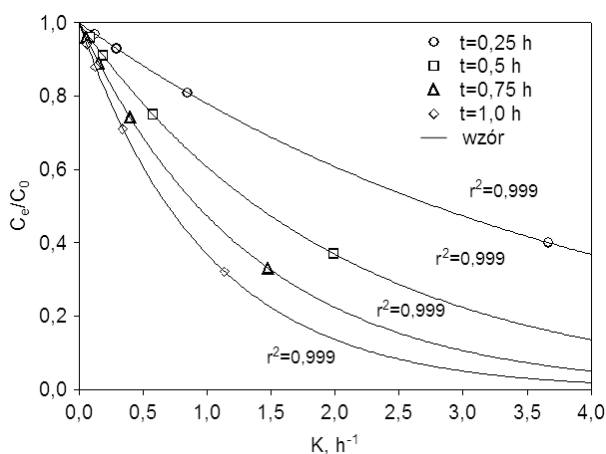
$$K = a \cdot \exp(0,013 \cdot D_{PWA}), \quad (16)$$

gdzie współczynnik a opisano równaniem:

$$a = 1,10 \exp(0,076 \cdot D_k). \quad (17)$$

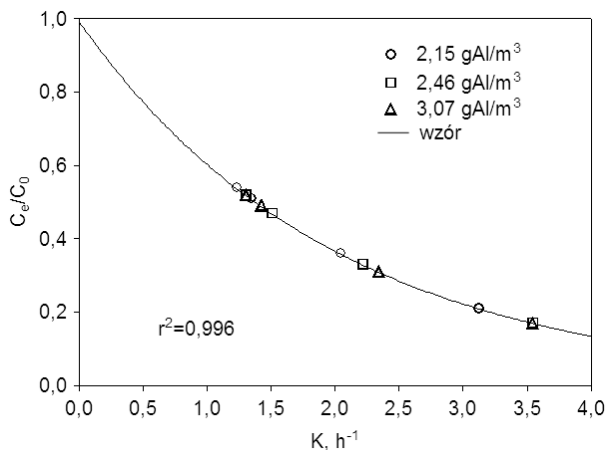
W powyższych równaniach D_{PWA} wyrażono w g/m^3 , a D_k w gAl/m^3 , natomiast obliczony współczynnik K w h^{-1} .

Dla przyjętych wykładniczych modeli regresji (wzory 15 ÷ 17) uzyskano bardzo dobre dopasowanie wyników danych doświadczalnych z wynikami obliczeń mierzonych współczynnikiem determinacji oraz sumą kwadratów odchyłeń. Na rys. 1 i 2 przedstawiono porównanie skuteczności usuwania RWO uzyskanych w seriach badawczych C_e/C_0 (wyrażonych jako wartości względne) ze sprawnością procesu obliczoną za pomocą równań (13 ÷ 17).



Rys. 1. Porównanie wyników doświadczalnych z obliczonymi za pomocą wzorów (13) i (15) dla układu WS+PWA

Fig. 1. The comparison between observed and predicted values for WS+PWA (eq. 13 and 15)



Rys.2. Porównanie wyników doświadczalnych z obliczonymi za pomocą wzorów (13), (16) i (17) dla układu WS+K+PWA

Fig. 2. The comparison between observed and predicted values for WS+K+PWA (eq. 13, 16 and 17)

Zależności (15) ÷ (17) obowiązują dla następujących przedziałów D_{PWA} , D_k oraz czasu (t), związanych z zakresem przeprowadzonych badań:

$$\begin{aligned} 5 \text{ g/m}^3 &\leq D_{PWA} \leq 75 \text{ g/m}^3, \\ 2,0 \text{ gAl/m}^3 &\leq D_k \leq 3,0 \text{ gAl/m}^3, \\ 0 &\leq t \leq 1,0 \text{ h}, \end{aligned}$$

oraz poziomu zanieczyszczenia wody surowej wynoszącym:

$$3,0 \text{ gC/m}^3 \leq \text{RWO} \leq 4,0 \text{ gC/m}^3.$$

Zaproponowany model matematyczny procesu koagulacji-sorpcji na PWA opisuje skuteczność obniżenia poziomu zanieczyszczenia organicznego, mierzonego stężeniem RWO, zmieniającą się w funkcji czasu, dawki PWA i dawki koagulantu, a jego postać jest następująca:

$$C_e = C_0 \exp[-1,1 \exp(0,076 \cdot D_k) \exp(0,013 \cdot D_{PWA}) \cdot t]. \quad (18)$$

Z kolei sprawność sorpcji jako wydzielonego procesu, zależną od czasu i dawki adsorbentu, opisano równaniem:

$$C_e = C_0 \exp[-0,171 \exp(0,033 \cdot D_{PWA}) \cdot t]. \quad (19)$$

5. Podsumowanie

Ustalone w pracy prawidłowości opisują skuteczność sorpcji na PWA realizowanej jako wydzielony proces (wzór 19) oraz sorpcji zintegrowanej z koagulacją objętościową (wzór 18). Przedstawione modele matematyczne mogą znaleźć zastosowanie w praktyce do optymalizacji układów technologicznych, w których realizowany jest proces sorpcji

na PWA oraz mogą przyczynić się do skutecznej kontroli procesu, a tym samym do zwiększenia stopnia usuwania z wody rozpuszczonych substancji organicznych. Poziom zanieczyszczenia organicznego oczyszczanej wody, mierzony stężeniem RWO, zmieniał się w funkcji czasu kontaktu adsorbentu z wodą, dawki stosowanego koagulantu i dawki adsorbentu. Natomiast wyprowadzone wzory empiryczne na wartość współczynnika szybkości przenoszenia masy adsorbentu (K) zachowywały swoją dokładność w przedziałach D_{PWA} , D_k i czasu, wynikających z zakresu przeprowadzonych badań technologicznych.

Bibliografia

- [1] Volk, C., Bell, K., Ibrahim, E., Verges, D., Amy, G. and LeChevallier, M. Impact of enhanced and optimized coagulation on removal of organic matter and its biodegradable fraction in drinking water. *Water Research*, 2000, 34, 12, 3247-3257.
- [2] White, M.C., Thompson, J.D., Harrington, G.W. and Singer, P.C. Evaluating criteria for enhanced coagulation compliance. *Journal AWWA*, 1997, 89, 5, 64-77.
- [3] Edzwald, J.K. and Van Benschoten, J.E. Aluminum coagulation of natural organic matter. W: *Proceedings of the 4th Gothenburg Symposium "Water Chemical Water and Wastewater Treatment"*, Springer-Verlag, 1990, 341-359.
- [4] Najm, I.N., Tate, C. and Selby, D. Optimizing enhanced coagulation with PAC: a case study. *Journal AWWA*, 1998, 90, 10, 88-95.
- [5] Bjelopavlic, M., Newcombe, G. and Hayes, R. Adsorption of NOM onto activated carbon: effect of surface charge, ionic strength, and pore volume distribution. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1999, 210, 2, 271-280.
- [6] Ho, L. and Newcombe, G. Effect of NOM, turbidity and floc size on the PAC adsorption of MIB during alum coagulation. *Water Research*, 2005, 39, 15, 3668-3674.
- [7] Adamski, W. *Modelowanie systemów oczyszczania wód*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2002.
- [8] Adamski, W. *Analiza zjawisk przenoszenia masy w układach adsorpcyjnych oczyszczania wody*. Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, seria: Monografie nr 29, Wrocław, 1988.
- [9] Szlachta, M. *Analiza zjawisk w koagulacji objętościowej wspomaganej pylistym węglem aktywnym*. Rozprawa doktorska, Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska, Politechnika Wrocławska, Wrocław, 2007.

