

Dr inż. Krzysztof Wilmański
Aqua Konsulting
Ul. Wysłouchów 44/71
30-611 Kraków
Tel.: (12) 6543177
E-mail: kwilma@o2.pl

Usuwanie materii organicznej z wód podziemnych na pylistym węglu aktywnym

Streszczenie

W pracy przedstawiono nową metodę oczyszczania wody przy użyciu pylistego węgla aktywnego. Proces adsorpcji przebiega głównie w złożu filtracyjnym, gdzie gromadzi się wprowadzany do wody węgiel aktywny. Metoda ta jest szczególnie przydatna do usuwania materii organicznej z wód podziemnych, jako alternatywa dla procesu koagulacji.

W pracy zaprezentowano wyniki badań pilotowych realizowanych na dwóch stacjach uzdatniania wody: w SUW Mosina i SUW Wiśniowa. Przedstawiono szybkość i równowagi usuwania z wody związków organicznych na kilku typach dostępnych na rynku pylistych węglach aktywnych. Pokazano również zmiany skuteczności oczyszczania wody w trakcie trwania cyklu filtracyjnego. Stosowanie pylistego węgla aktywnego nie pogarszało usuwania z wody żelaza, manganu, amoniaku i mętności.

Summary

A new method of water treatment using powdered activated carbon is presented in the paper. Adsorption process is running mainly in filtration bed, where activated carbon dosed in water is cumulating. This method is especially applicable for the removal of organic matter from groundwater, as the alternative for coagulation process.

The paper is presenting the results of pilot plant investigations performed at two plants Mosina and Wiśniowa. The rate and the equilibrium of the removal of organic matter from water on several commercial powdered activated carbons was shown. Changes in the effectiveness of water purification during filtration cycle was also shown. The use of powdered activated carbon did not influenced the removal of iron, manganese, ammonium and turbidity.

Słowa kluczowe: pylisty węgiel aktywny, uzdatnianie wody podziemnej, filtracja

1. Wstęp

Wiele wód podziemnych ujmowanych w Polsce do celów wodociągowych zanieczyszczonych jest różnego rodzaju substancjami organicznymi. Zanieczyszczenia te są pochodzenia naturalnego lub antropogenicznego. Naturalnie występujące związki organiczne to głównie substancje humusowe wypłukiwane z gruntów bogatych w próchnicę i formacji węgla brunatnego oraz związki pochodzące z rozkładu obumarłych organizmów. Zanieczyszczenia antropogeniczne pochodzą ze ścieków, przenikających do gleby zanieczyszczonych wód powierzchniowych, odcieków z wysypisk odpadów, czy nieszczelnych zbiorników i rurociągów. Do zanieczyszczeń organicznych obecnych w wodach podziemnych należą substancje humusowe, węglowodory alifatyczne, kwasy tłuszczowe, 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 mg/l w wodach czystych do 15-20 mg/l w wodach silnie zanieczyszczonych. Na przykład wodociąg w Alphen (Holandia) ujmuje wodę zawierającą materię organiczną (OWO) w ilości do 13,4 mg/l [2].

Usuwanie z wód podziemnych substancji organicznych stwarza wiele problemów. Stosowane proste technologie polegające na napowietrzaniu i filtracji przez złoża piaskowe praktycznie nie zmieniają składu organicznego wody. Niewielkie ilości materii organicznej są czasami usuwane poprzez sorpcję na zawiesinach wytrącającego się wodorotlenku żelazowego.

Ostre wymagania odnośnie jakości wody pitnej obowiązujące od kilku lat w Polsce powodują, że zakłady wodociągowe poszukują skuteczniejszych metod usuwania z wody materii organicznej. Jedną z nich jest koagulacja. Proces ten jednak w przypadku wód podziemnych, pozbawionych zawiesin koloidalnych, jest trudny w realizacji. Kłaczkki tworzą się bardzo powoli, są lekkie i drobne, trudne do usunięcia w klasycznym osadniku, a znaczna ilość metalu z koagulantu (glinu, żelaza) przedostaje się do wody przefiltrowanej. Czasem dla wspomaganie tego procesu stosuje się polielektrolity oraz korektę odczynu wody przez dodatek alkaliów (wapno, soda, NaOH). Zwiększone obciążenie filtrów zawiesinami pokoagulacyjnymi prowadzi w wielu wypadkach do pogorszenia efektów odmanganiania wody [3].

W ostatnim czasie do systemów uzdatniania wód podziemnych wprowadza się oczyszczanie w filtrach z węglem aktywnym. Rozwiązanie takie planowane jest w kilku wodociągach krajowych (m.in. SUW Praski w Warszawie i SUW Gruszczyń 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 w 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 usuwania utlenialności z wody w filtrach węglowych uzyskane w badaniach pilotowych prowadzonych w wodociągu Goczałkowice (woda powierzchniowa) i Mosina (woda podziemna) przedstawiono na rysunku 1. W obu przypadkach woda była ozonowana. Wyniki te pokazują, że czas pomiędzy regeneracjami węgla aktywnego w przypadku oczyszczania wód podziemnych może być krótszy w porównaniu z czasem uzyskiwanym dla wód powierzchniowych.

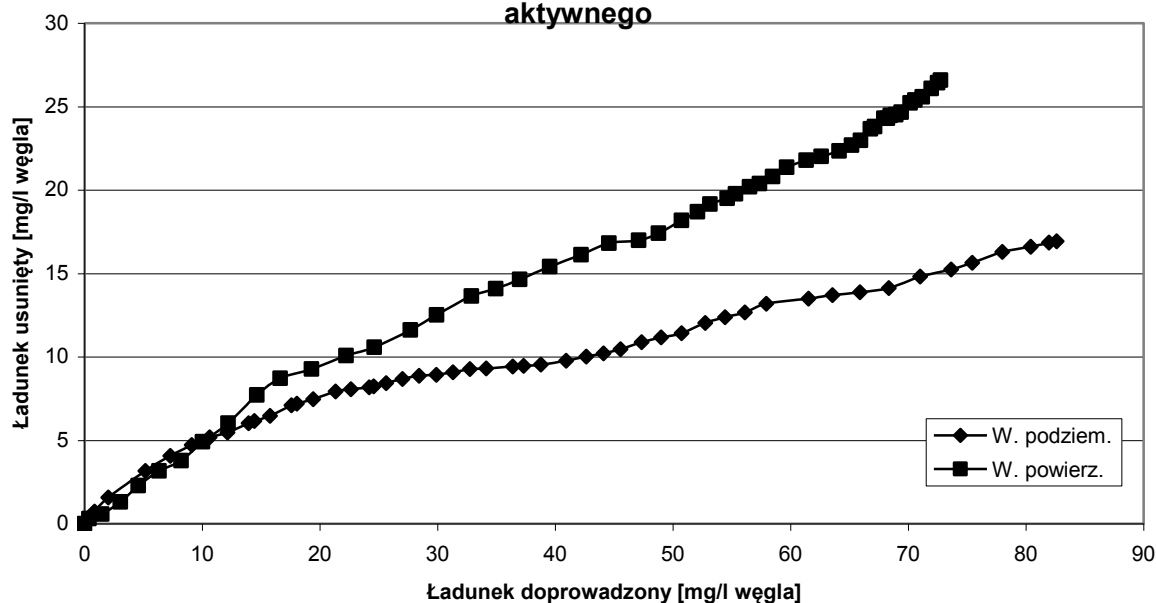
Ponadto realizacja filtrów węglowych z procesem ozonowania wody jest dla małych wodociągów ujmujących wody podziemne zadaniem trudnym do wykonania ze względu na wysokie koszty inwestycyjne.

Alternatywnym rozwiązaniem służącym do usuwania materii organicznej z wód podziemnych może być zastosowanie pylistego węgla aktywnego. Dzięki wysokiej zdolności adsorpcyjnej tego sorbenta oraz jego inercyjnemu charakterowi można osiągnąć bardzo dobre efekty oczyszczania wody.

W pracy przedstawiono wyniki badań pilotowych nad zastosowaniem pylistego węgla aktywnego do oczyszczania wody wykonanych w dwóch stacjach uzdatniania SUW Mosina i SUW Wiśniowa. Zakłady te zaopatrują aglomerację poznańską w wodę pitną. Woda ujmowana przez SUW Mosina pochodzi z szeregu studni zlokalizowanych wzdłuż brzegu

Warty z tarasów zalewowego i nadzalewowego. SUW Wiśniowa ujmuje wodę po sztucznej infiltracji realizowanej poprzez stawy zasilane wodą z Warty [4].

Rysunek 1. Porównanie skuteczności usuwania ładunków zanieczyszczeń oznaczanych jako utlenialność z wody powierzchniowej i podziemnej w filtrach z tym samym typem węgla aktywnego



2. Wyniki badań

W trakcie badań testowano 3 węgle aktywne o wysokiej zdolności adsorpcyjnej. Parametry fizykochemiczne tych węgli przedstawiono w tabeli 1. Wszystkie węgle były pochodzenia roślinnego. Wartości liczby jodowej przekraczały 1000 mg/g. Na rysunku 2 przedstawiono rozkład wielkości ziaren badanych węgli aktywnych. Najdrobniejsze ziarna posiadał węgiel A. Ponad 50% ziaren tego węgla posiadało wielkość poniżej 10 μm . Pozostałe węgle miały ziarna o wielkości 10-100 μm .

Tabela 1. Właściwości fizykochemiczne badanych pylistych węgli aktywnych.

Parametr	Testowany węgiel		
	A	B	C
Pochodzenie	Roślinne	Drewno	Drewno
Masa nasypowa, g/l	200	320-380	280-360
Liczba jodowa, mg/g	1050	1100	1090
Liczba metylenowa, ml	36	30	31
Odczyn wyciągu wodnego, pH	9-10	3	10,0

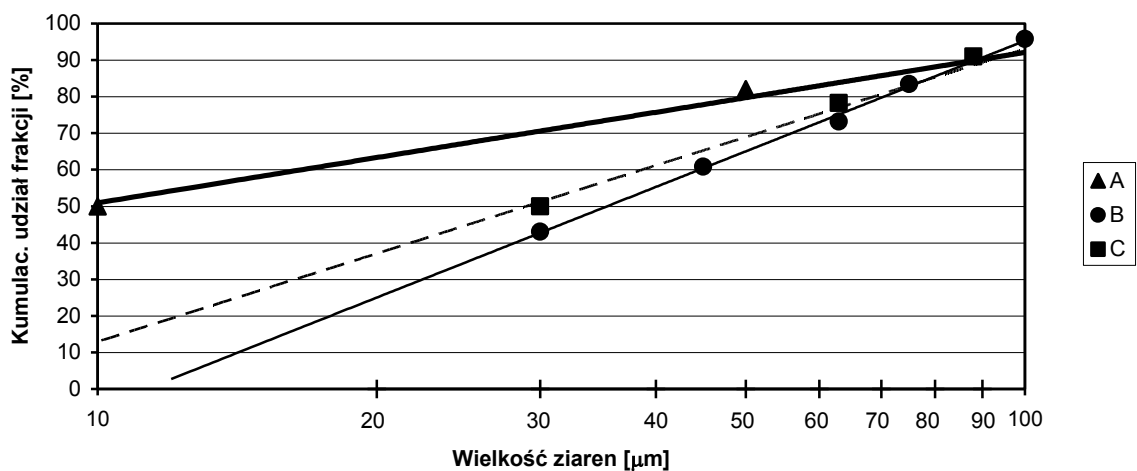
W tabeli 2 przedstawiono parametry pracy filtrów pośpiesznych badanych w SUW Mosina i Wiśniowa. W obu przypadkach złoża te zostały zmodyfikowane (w stosunku do stanu obecnego). Obniżono wysokość warstwy piasku i w to miejsce zastosowano antracyt.

Tabela 2. Parametry pracy filtrów pośpiesznych badanych na stacjach pilotowych w SUW Mosina i SUW Wiśniowa.

Parametr	SUW Mosina	SUW Wiśniowa
Ujmowana woda	Studnie wzdłuż Warty	Stawy infiltracyjne
Dawki węgla pylistych, g/m ³	4-16	5-20
Parametry złóż filtracyjnych:		
Piasek:		
Wysokość, m	1,5	0,9
Granulacja, mm	0,6-1,4	0,6-1,4
Antracyt:		
Wysokość, m	0,4	0,4
Granulacja, mm	1,4-2,5	1,4-2,5
Szybkość filtracji, m/h	7,7	4 - 8
Częstotliwość płukania, godz.	50-200	50-150
Intensywność płukania wodą, m ³ /m ² h	70	70
Zużycie wody do płukania, %	1,6-3,2	0,9-1,8

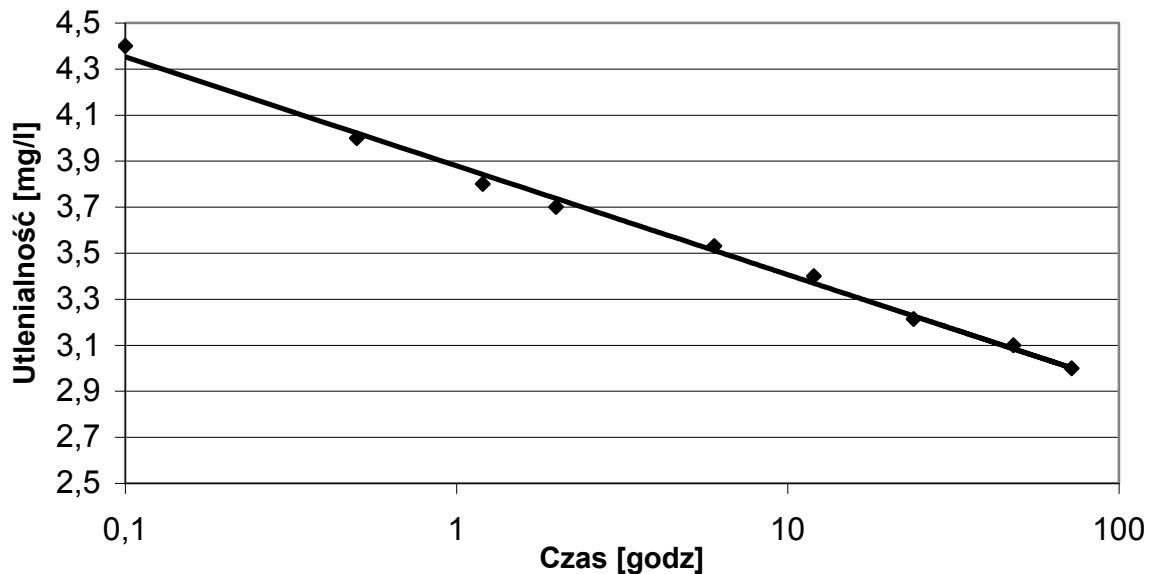
Pylisty węgiel aktywny jest materiałem bardzo skutecznym lecz stosunkowo drogim. Dlatego należy tak dobrać rodzaj tego adsorbenta oraz technologię użycia aby maksymalnie wykorzystać jego zdolność oczyszczania wody. Bardzo istotnym elementem, który powinien być brany pod uwagę jest kinetyka adsorpcji. 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 kontaktu z pylistym węglem aktywnym C. W ciągu pierwszej godziny trwania procesu adsorpcji utlenialność wody obniżyła się zaledwie o 0,6 mg/l (z 4,4 mg/l do 3,8 mg/l). Proces ten przebiegał w dalszym ciągu. Po 72 godzinach utlenialność obniżyła się o 1,4 mg/l. Warunki równowagowe osiągnięte zostały dopiero po około 5-6 dniach adsorpcji.

Rysunek 2. Rozkład wielkości ziaren pylistych węgli aktywnych



Rysunek 3. Szybkość zmian utlenialności wody w trakcie kontaktu z pylistym węglem aktywnym

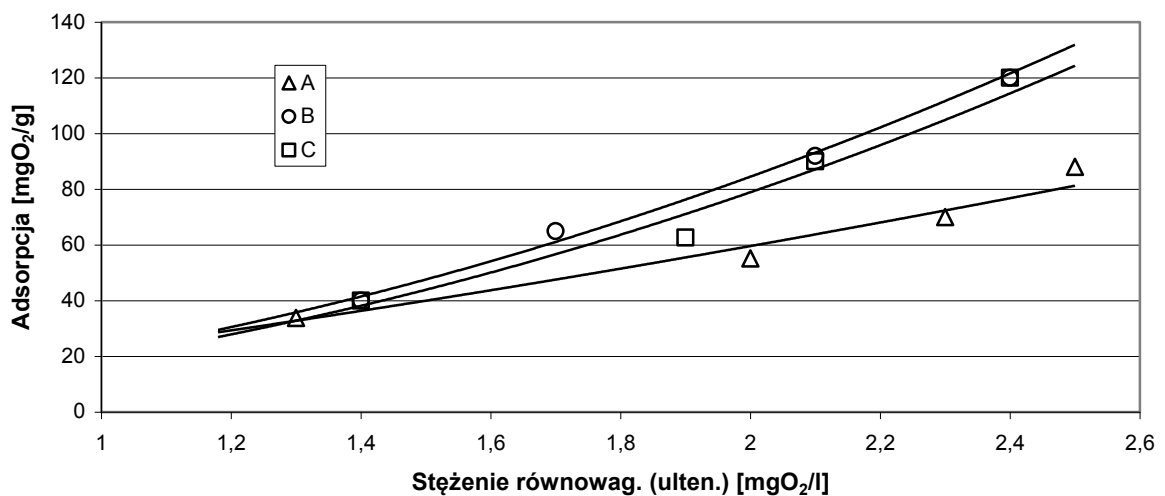
Dawka węgla - 20 g/m³



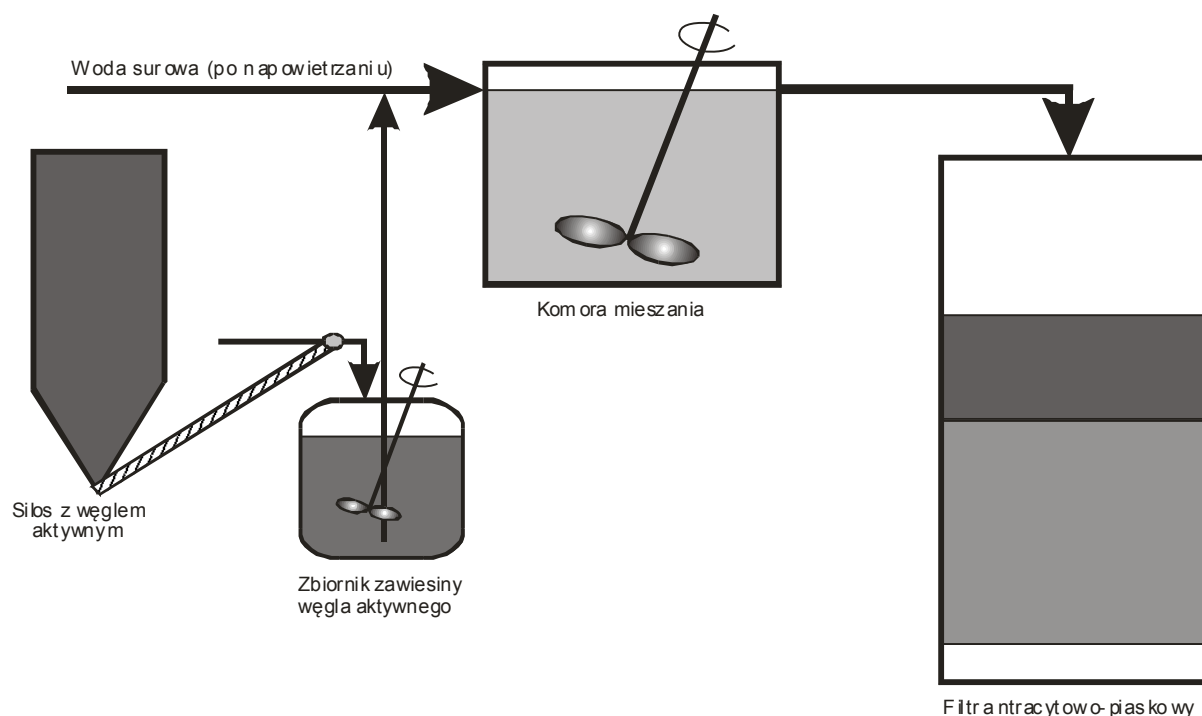
Na rysunku 4 przedstawiono izotermę adsorpcji wykonane dla badanych pylistych węgli aktywnych i wody oczyszczanej w SUW Wiśniowa. Czas kontaktu wody i węgla aktywnego w trakcie badań równowag adsorpcji wynosił 7 dni. Najwyższą zdolność adsorpcji wykazywał węgiel B (o najwyższej wartości liczby jodowej).

Wyniki badań pokazują, że pełne wykorzystanie zdolności adsorpcyjnych węgla aktywnego wymaga zastosowania możliwie długiego czasu kontaktu (kilkadziesiąt godzin). Jednakże budowa tak dużych zbiorników kontaktowych w wodociągach byłaby nieopłacalna. Dlatego proces oczyszczania wody realizowano w złożu filtrów pośpiesznych. Schematycznie proces ten przedstawiono na rysunku 5.

Rys. 4. Izotermę adsorpcji dla pylistych węgli aktywnych i wody w SUW Wiśniowa (utlenialność)



Rysunek 5. Schemat procesu oczyszczania wody pylistym węglem aktywnym

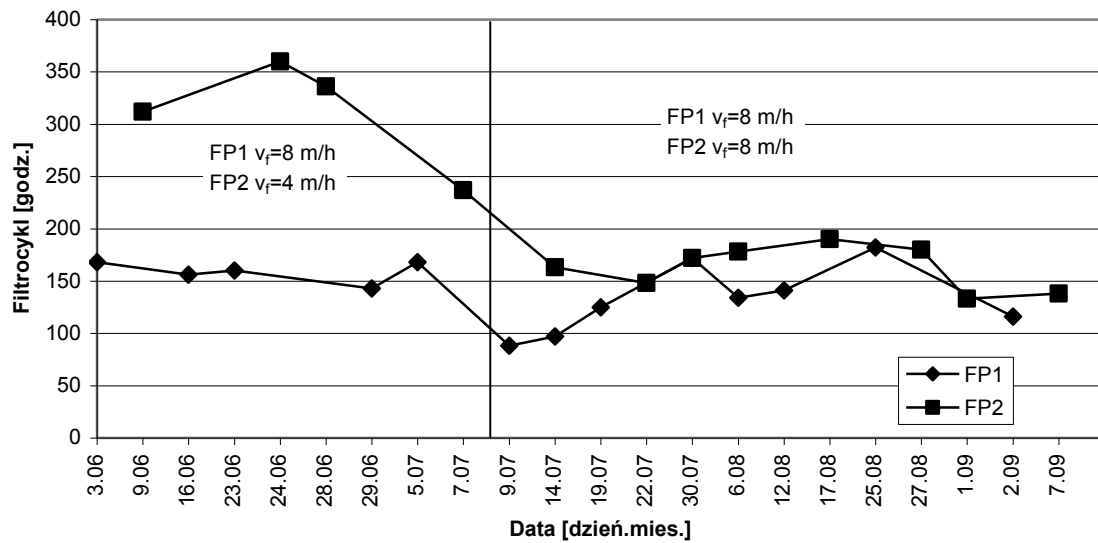


Zawieszina pylistego węgla aktywnego pompowana była w sposób ciągły do uzdatnianej wody wstępnie napowietrzonej. Woda z węglem aktywnym przepływała przez komorę mieszania o czasie zatrzymania 15 minut. W trakcie badań realizowanych w SUW Wiśniowa zrezygnowano ze stosowania tej komory. Następnie filtrowana była w filtrach antracytowo-piaskowych. Cząsteczki 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 z przepływającej przez filtr wody. Po osiągnięciu granicznych strat ciśnienia wody w złożu (około 2 m słupa wody) filtry były płukane. Węgiel aktywny wraz z innymi zawieszinami był w trakcie płukania usuwany z filtrów. Czas trwania filtrycykli był wystarczająco długi (50-150 godzin) aby osiągnąć wysoki stopień zaadsorbowania materii organicznej w węglu aktywnym. W metodzie oczyszczania wody nie stosowano osadnika, gdyż skróciłoby to czas kontaktu węgla z wodą do około 1 godziny.

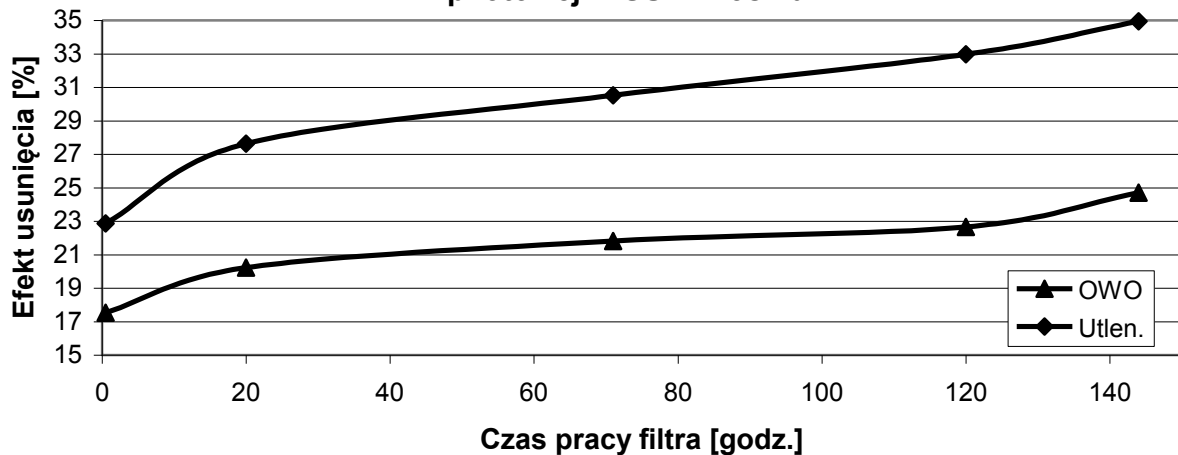
Dawkowanie węgla aktywnego nie wpływało znacząco na skrócenie czasu trwania filtrycyklu. Długość cykli filtracyjnych w trakcie badań realizowanych w SUW Wiśniowa przedstawiono na rysunku 6. Przedstawiono na nim wielkości filtrycykli dla dwóch szybkości filtracji.

W trakcie trwania filtrycyklu uzyskiwano stopniowo poprawę efektów oczyszczania wody. Wynikało to ze wzrastającej ilości węgla aktywnego zgromadzonego w złożu filtracyjnym. Szybkość zmian stopnia usunięcia z wody ogólnego węgla organicznego i utlenialności w trakcie badań w SUW Mosina przedstawiono na rysunku 7. Po 140 godzinach filtracji wody stopień usuwania OWO wzrósł z 17 do 24%, utlenialności z 23 do 35%.

Rysunek 6. Zmiany czasów trwania filtrocykli filtrów pośpiesznych w czasie badań realizowanych w SUW Wiśniowa



Rysunek 7. Szybkość zmian efektów oczyszczania wody w filtrze pośpieszonym w warunkach dawkowania węgla aktywnego na stacji pilotowej w SUW Mosina



Średni stopień wykorzystania węgla przy adsorbowaniu zanieczyszczeń oznaczanych jako utlenialność był wysoki. W stosunku do wyników obliczonych z izoterm wynosił on 85,6% dla węgla A, 80,8% dla węgla B i 86,7% dla węgla C w przypadku badań realizowanych w SUW Wiśniowa. W badaniach prowadzonych w SUW Mosina stopień wykorzystania węgla wynosił 90-95%. Było to związane z faktem, iż w tym wodociągu zastosowano zbiornik mieszania wody z węglem aktywnym. Ponadto część zawieszin z popłuczyn była zwracana do procesu oczyszczania wody.

Średnie efekty oczyszczania wody z użyciem pylistego węgla aktywnego w obu stacjach uzdatniania wody przedstawiono w tabelach 3 i 4. Przedstawione wyniki uzyskano stosując dawki węgla średnio 8-12 mg/l. Porównano je z wynikami uzyskiwanymi bez dawkowania reagenta. Dzięki stosowaniu węgla aktywnego uzyskano znaczącą poprawę skuteczności usuwania z wody materii organicznej. Pomimo, iż w procesie tym udział bakterii był

pomijalny osiągnięto bardzo wysoki stopień usuwania biodegradowalnego węgla organicznego (BWO). Obniżone zostało również zapotrzebowanie na środki dezynfekcyjne.

Efekty oczyszczania wody były porównywalne lub lepsze niż w przypadku filtracji przez filtry węglowe w okresie ustabilizowanej pracy. Jednocześnie dodatkowe obciążenie źródeł filtracyjnych zawiesinami węgla aktywnego nie pogarszało skuteczności usuwania z wody żelaza, manganu i amoniaku. Również mętność oczyszczonej wody była niska (poniżej 0,5 NTU). Jedynie w przypadku stosowania węgla A (posiadającego ziarna o bardzo małych rozmiarach) występowały przebiecia filtrów zawiesiną. Po około 40 godzinach cyklu filtracyjnego mętność oraz stężenie żelaza w oczyszczonej wodzie wzrastały. Węgiel aktywny stosowany do oczyszczania wody metodą przedstawioną wyżej powinien mieć ziarna o wielkości od 10 do 100 μm .

Tabela 3. Wpływ dawkowania pylistego węgla aktywnego na efekty oczyszczania wody w doświadczalnych filtrach pośpiesznych na stacji pilotowej w SUW Mosina.

Parametr	Bez reagenta	Z węglem pylistym
	Po filtrach pośpiesznych	
Zapotrzeb. na Cl_2	0,7 mg/l	0,57 mg/l
Zapotrzeb. na ClO_2	0,62 mg/l	0,53 mg/l
	Usunięcie w filtrach pośpiesznych [%]	
Barwa	66,9	82,4
Mętność	95,5	96,3
Żelazo	97,7	97,5
Mangan	94,4	96,3
Utlonialność	5,2	25,3
Amoniak	100	100
OWO	4,0	20
BWO	0	39,7
Abs. UV	13,0	42,9
Detergenty	0,0	37,5

Koszt stosowania pylistego węgla aktywnego był porównywalny z ceną oczyszczania wody poprzez ozonowanie i filtrację w filtrach węglowych. Dla obu badanych wodociągów koszt ten był stosunkowo niski, wyniósł około 4-7 groszy/ m^3 wody.

3. Wnioski

Zastosowanie pylistego węgla aktywnego jest alternatywną metodą usuwania materii organicznej z wód podziemnych.

Zaproponowana metoda uzdatniania polega na dawkowaniu węgla do wody i filtracji przez filtry dwuwarstwowe. Eliminacja osadnika z procesu uzdatniania wody zapewnia wydłużenie czasu kontaktu węgla i wody, dzięki czemu osiąga się wysoki stopień wykorzystania zdolności adsorpcyjnej węgla aktywnego.

W procesie oczyszczania wody uzyskać można wysoki stopień usunięcia utlenialności, węgla organicznego, substancji biodegradowalnych oraz zmniejszyć zapotrzebowanie na dezynfektanty przy stosowaniu stosunkowo niewielkich dawek pylistego węgla aktywnego.

Wprowadzenie węgla aktywnego do filtrów pośpiesznych nie powodowało pogorszenia efektów usuwania z wody żelaza, manganu, amoniaku oraz mętności.

Metoda oczyszczania wody jest elastyczna. Wielkość dawek węgla aktywnego można dostosować do aktualnych potrzeb.

Nie wymaga ona ponoszenia wysokich nakładów inwestycyjnych przez wodociągi. Koszty eksploatacyjne są stosunkowo niewielkie.

Tabela 4. Wpływ dawkowania pylistego węgla aktywnego na efekty oczyszczania wody w doświadczalnych filtrach pośpiesznych na stacji pilotowej w SUW Wiśniowa.

Parametr	Bez reagenta	Z węglem pylistym
	Po filtrach pośpiesznych	
Zapotrzeb. na Cl ₂	1,1 mg/l	0,9 mg/l
Zapotrzeb. na ClO ₂	0,9 mg/l	0,7 mg/l
	Usunięcie w filtrach pośpiesznych [%]	
Barwa	40,8	61,7
Mętność	97,8	97,4
Żelazo	98,1	96,7
Mangan	94,3	100
Utlonialność	8,2	24,0
Amoniak	96,2	94,6
OWO	4,8	17,4
BWO	0	40,9
Abs. UV	10,6	32,7
Detergenty	0,0	22,4
Fosforany	40,0	51,3

4. Literatura

1. A. L. Kowal, M. Świdorska-Bróz: Oczyszczanie wody, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 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. 773-1990.
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.