

INSTYTUT INŻYNIERII OCHRONY ŚRODOWISKA POLITECHNIKI WROCŁAWSKIEJ

Praca doktorska

**MODELOWANIE ZJAWISK
ZACHODZĄCYCH PODCZAS
KOAGULACJI DOMIESZEK WODY
W ZŁOŻU WĘGLA AKTYWNEGO**

Julita Markiewicz

PROMOTOR

**Dr hab. inż. Wojciech Adamski
Prof. ndzw. w Politechnice Wrocławskiej**

Pragnę złożyć serdeczne i gorące podziękowania mojemu Promotorowi Panu Profesorowi Wojciechowi Adamskiemu za podjęcie trudu kierowania moją pracą i za ogromną pomoc i życzliwość podczas jej realizacji.

Serdeczne podziękowania za okazaną pomoc składam całej Kadrze Instytutu Inżynierii Ochrony Środowiska, a w szczególności Panu dr inż. Markowi Molczanowi, który swoimi radami i wiedzą służył mi w trakcie realizacji niniejszej pracy.

SPIS TREŚCI

SPIS TABEL	7
SPIS RYSUNKÓW	9
SPIS FOTOGRAFII	12
Spis załączników	13
SPIS TABEL UZUPEŁNIAJĄCYCH	13
SPIS RYSUNKÓW UZUPEŁNIAJĄCYCH	16
1. WSTĘP	21
1.1. Poziom zanieczyszczenia wód w Polsce	21
1.2. Obowiązujące normy jakości wody do picia i na potrzeby gospodarcze	22
1.3. Układy technologiczne oczyszczania wody	24
2. SFORMUŁOWANIE PROBLEMU – CEL I ZAKRES BADAŃ	26
3. IDENTYFIKACJA ZJAWISK	27
3.1. Mechanizm procesu koagulacji	27
3.2. Mechanizm procesu flokulacji	30
3.2.1. Flokulacja w złożu filtracyjnym	33
3.2.2. Flokulacja w warstwie osadu zawieszonego	36
3.3. Mechanizm procesu filtracji	37
3.3.1. Filtracja bezpośrednia	44
3.4. Mechanizm procesu adsorpcji	45
3.4.1. Kinetyka adsorpcji	46
3.4.2. Statyka adsorpcji	47
3.4.2.1. Teoria Langumira	47
3.4.2.2. Teoria adsorpcji wielowarstwowej Brunauera, Emmetta i Tellera	48
3.4.2.3. Teoria objętościowego zapełniania mikroporów	49
3.4.2.4. Teoria Freundlicha	50
3.4.3. Dynamika adsorpcji	50
4. WŁASNOŚCI WĘGLA AKTYWNEGO I OSADÓW POKOAGULACYJNYCH	57
4.1. Otrzymywanie węgla aktywnych	57
4.2. Struktura węgla aktywnych	58
4.3. Metody badania struktury porowatej węgla i osadów	60
4.4. Lepkość osadów pokoagulacyjnych	65

4.4.1. Istota reologii	65
4.4.1.1. Charakterystyka cieczy niutonowskich i nieniuonowskich.....	66
4.4.1.2. Podstawowe modele reologiczne	67
5. SFORMUŁOWANIE MATEMATYCZNEGO MODELU PROCESU KOAGULACJI KONTAKTOWEJ W WARSTWIE WĘGLA AKTYWNEGO	69
6 WŁAŚCIWOŚCI TESTOWANYCH ADSORBATÓW – UZASADNIENIE WYBORU.....	79
6.1. Fenol	79
6.1.1. Właściwości toksyczne fenolu i jego występowanie w wodach naturalnych	80
6.1.2. Metody usuwania fenolu z wody	82
6.2. Substancje humusowe.....	82
6.2.1. Właściwości substancji humusowych	82
6.2.2. Skład elementarny i grupy funkcyjne substancji humusowych.....	86
6.2.3. Pochodzenie substancji humusowych w wodach naturalnych	87
6.2.4. Znaczenie substancji humusowych w wodach	90
6.2.5. Analityka substancji humusowych	91
6.2.6. Metody usuwania SH z wody	92
7. MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ	93
7.1. Charakterystyka badanych roztworów.....	93
7.2. Wykorzystane metody analityczne	95
7.2.1. Badania struktury kapilarnej węgla aktywnego i osadów pokoagulacyjnych....	99
7.2.1.1. Grawimetryczna aparatura sorpcyjna	99
7.2.2. Pomiar lepkości osadów pokoagulacyjnych.....	101
7.2.2.1. Lepkościomierz Rheotest 2.....	102
7.2.2.2. Zasada przeprowadzania pomiaru lepkości, metoda szacowania lepkości plastycznej.....	103
7.2.3. Metoda wykonania widma substancji humusowych.....	104
7.3. Dobór koagulantu	105
7.4. Metoda aproksymacji danych doświadczalnych	106
8. SPOSÓB REALIZACJI BADAŃ	109
8.1. Koagulacja objętościowa	109
8.2. Testy procesu adsorpcji w układzie porcjowym	110
8.2.1. Testy porcjowe adsorpcji bez doprowadzania adsorbentu do układu.....	110

8.2.2. Testy porcjowe adsorpcji z doprowadzaniem adsorbentu do układu	111
8.3. Testy w układzie przepływowym	112
9. REZULTATY BADAŃ WSTĘPNYCH I ANALIZA WYNIKÓW	115
9.1. Charakterystyka wybranego węgla aktywnego	115
8.1.1. Charakterystyka układu kapilarnego węgla aktywnego Chemviron Carbon ...	116
9.1.2. Analiza wyników badań układu kapilarnego węgla aktywnego.....	121
9.2. Charakterystyka substancji humusowych zastosowanych w roztworach modelowych.....	122
9.2.1. Analiza elementarna.....	122
9.2.2. Sposób interpretacji widm substancji humusowych w zakresie IR	123
9.2.3. Analiza spektrogramu badanych substancji humusowych.....	126
10. USTALENIE PARAMETRÓW KINETYKI I STATYKI ADSORPCJI BADANYCH ADSORBATÓW W OPARCIU O WYNIKI TESTÓW PORCJOWYCH.....	127
10.1. Testy porcjowe bez doprowadzania świeżego adsorbentu do układu	127
10.2. Testy porcjowe z doprowadzaniem świeżego adsorbentu do układu	136
11. KOAGULACJA OBJĘTOŚCIOWA I KOAGULACJA KONTAKTOWA W ZŁOŻU SORPCYJNYM	140
11.1. Wyznaczenie dawki koagulantu	141
11.2. Ustalenie długości cykli filtracji dla poszczególnych roztworów modelowych i naturalnej wody podziemnej	142
11.3. Ocena skuteczności procesu koagulacji kontaktowej w złożu sorpcyjnym.....	143
12. WŁAŚCIWOŚCI OSADU POKOAGULACYJNEGO	145
12.1. Właściwości sorpcyjne.....	145
12.2. Właściwości reologiczne.....	146
12.2. 1. Analiza wyników pomiaru lepkości osadów	147
12.2.2. Charakterystyka układu kapilarnego osadów pokoagulacyjnych.....	148
13. KALIBRACJA I WERYFIKACJA MODELU	155
13.1. Kalibracja modelu.....	155
13.2. Weryfikacja modelu.....	165
14. SKUTECZNOŚĆ KOAGULACJI W ZŁOŻU SORPCYJNYM_A SKUTECZNOŚĆ SEKWENCJI: KOAGULACJI W OSADZIE_ZAWIESZONYM, FILTRACJI I ADSORPCJI NA WĘGLU	171

15	MODYFIKACJA PROCESU KOAGULACJI KONTAKTOWEJ W ZŁOŻU SORPCYJNYM	172
16	SKUTECZNOŚĆ OCZYSZCZANIA NATURALNEJ WODY PODZIEMNEJ W BADANYCH UKŁADACH.....	175
17	PODSUMOWANIE I WNIOSKI KOŃCOWE.....	180
	Literatura	185
	Załączniki	194

SPIS TABEL

Tabela 1. Wybrane wskaźniki mikrobiologiczne, jakim powinna odpowiadać woda do picia

Tabela 2. Wybrane wskaźniki fizyczno - chemiczne, jakim powinna odpowiadać woda do picia

Tabela 3. Wybrane wskaźniki organoleptyczne, jakim powinna odpowiadać woda do picia

Tabela 4. Procentowy rozkład wartości ciężarów cząsteczkowych związków humusowych w ściekach biologicznie oczyszczonych

Tabela 5. Zawartość kwasów fulwowych w wodach naturalnych

Tabela 6. Charakterystyka wody wodociągowej kierowanej na filtr ceramiczno-węglowy

Tabela 7. Charakterystyka wody wodociągowej po filtrze ceramiczno-węglowym

Tabela 8. Charakterystyka wody podziemnej z ujęcia w Koźminie Wielkopolskim

Tabela 9. Wykaz metod analitycznych

Tabela 10. Wartości stałych lepkościomierza z i R_w/R_z dla poszczególnych promieni

Tabela 11. Wartości gradientów prędkości dla poszczególnych pozycji lepkościomierza

Tabela 12. Charakterystyka zastosowanego węgla aktywnego Chemviron Carbon

Tabela 13. Rozkład powierzchni porów węgla aktywnego Chemviron Carbon

Tabela 14. Rozkład objętości porów węgla aktywnego Chemviron Carbon

Tabela 15. Skład elementarny substancji humusowych firmy Aldrich SH oraz naturalnych substancji próchnicznych

Tabela 16. Parametry izoterm adsorpcji fenolu typu Langmuira, wyznaczonych w próbach porcjowych w różnych warunkach prowadzenia procesu

Tabela 17. Parametry izoterm adsorpcji, związków organicznych mierzonych jako OWO, wyznaczonych w próbach porcjowych w różnych warunkach prowadzenia procesu

Tabela 18. Szacowane wielkości stężenia równowagowego i pojemności sorpcyjnej węgla (C_R , x) wobec fenolu, w testach z doprowadzaniem świeżego adsorbentu do układu

Tabela 19. Parametry izoterm adsorpcji fenolu typu Langmuira, wyznaczonej w próbach porcjowych z doprowadzaniem świeżego adsorbentu do układu, warunki statyczne – bez mieszania zawartości reaktora

Tabela 20. Parametry izoterm adsorpcji związków organicznych, mierzonych jako stężenie OWO

Tabela 21. Wartości lepkości plastycznej osadów przy różnych uwodnieniach

Tabela 22. Rozkład powierzchni porów osadów pokoagulacyjnych

Tabela 23. Rozkład objętości porów osadów pokoagulacyjnych

Tabela 24. Lepkości plastycznej osadów o różnych uwodnieniach, określone w sposób pośredni i bezpośredni

Tabela 25. Parametry układów adsorpcyjnych i parametry modelu

Tabela 26. Parametry osadów pokoagulacyjnych, na początku i na końcu procesu koagulacji w złożu sorpcyjnym

Tabela 27. Średnia długość cykli filtracji (t_c), wyznaczona w powtarzalnych testach laboratoryjnych (średnia z dziesięciu serii)

Tabela 28. Wartości parametru „z”

Tabela 29. Parametry modelu dla różnych rodzajów roztworów modelowych

Tabela 30. Parametry modelu dla naturalnej wody podziemnej

Tabela 31. Długości czasów pracy złoża sorpcyjnego do momentu uzyskania punktu przebiccia dla różnych rodzajów roztworów modelowych i naturalnej wody podziemnej

Tabela 32. Porównanie zmierzonych i prognozowanych wielkości stężeń fenolu i rozpuszczonych związków organicznych mierzonych jako OWO w odpływie z kolumny po procesie koagulacji w złożu sorpcyjnym

SPIS RYSUNKÓW

- Rysunek 1. Rozkład pól kolizji podczas flokulacji ortokinetycznej
- Rysunek 2. Rozkład zawiesiny na głębokości złoża dla różnych czasów trwania procesu filtracji
- Rysunek 3. Przyrost strat ciśnienia w funkcji ilości zawiesiny zatrzymanej w warstwach o różnych średnicach miarodajnych ziaren
- Rysunek 4. Typowy przebieg izotermy adsorpcji według teorii Langmuira
- Rysunek 5. Typowy przebieg izotermy adsorpcji według teorii BET
- Rysunek 6. Krzywe płynięcia według różnych modeli reologicznych w układzie kartezjańskim
- Rysunek 7. Krzywe płynięcia według różnych modeli reologicznych w układzie logarytmicznym
- Rysunek 8. Właściwości chemiczne swoistych substancji próchnicznych
- Rysunek 9. Model struktury kwasu huminowego
- Rysunek 10. Model struktury kwasu fulwowego
- Rysunek 11. Wysokopróżniowa grawimetryczna aparatura sorpcyjna z wagami typu Mc Baina – Bakra.
- Rysunek 12. Schemat lepkościomierza o cylindrach współosiowych
- Rysunek 13. Graficzna metoda szacowania lepkości plastycznej
- Rysunek 14. Schemat stanowiska badawczego
- Rysunek 15. Przebieg izotermy adsorpcji dwutlenku węgla na świeżym węglu aktywnym Chemviron Carbon
- Rysunek 16. Przebieg izotermy adsorpcji i desorpcji benzenu na świeżym węglu aktywnym Chemviron Carbon
- Rysunek 17. Przebieg izotermy adsorpcji dwutlenku węgla na wysyconym (po procesie adsorpcji) węglu aktywnym Chemviron Carbon
- Rysunek 18. Przebieg izotermy adsorpcji i desorpcji benzenu na wysyconym (po procesie adsorpcji) węglu aktywnym Chemviron Carbon
- Rysunek 19. Widmo substancji humusowych Aldrich SH (SH / KBr = 2 / 200)
- Rysunek 20. Metoda szacowania stężenia równowagowego
- Rysunek 21. Szacowanie stężenia równowagowego, warunki dynamiczne – mieszanie zawartości reaktora, stężenie początkowe fenolu $C_0 = 3,89 \text{ g/m}^3$, dawka adsorbentu $D_w = 2 \text{ g/dm}^3$
- Rysunek 22. Izotermy adsorpcji fenolu wyznaczone w układach statycznych i dynamicznych

- Rysunek 23. Izoterma adsorpcji związków organicznych mierzonych jako stężenie OWO, wyznaczona w układzie dynamicznym
- Rysunek 24. Izoterma adsorpcji fenolu wyznaczona w układzie zasilanym świeżym adsorbentem
- Rysunek 25. Zależność lepkości plastycznej osadów, powstałych w wyniku koagulacji w złożu roztworów modelowych o różnej barwie początkowej, od ich uwodnienia
- Rysunek 26. Rzeczywiste rozkłady względnego stężenia fenolu i względnej barwy w odpływie z kolumny oraz rozkłady symulowane modelem, $B_0 = 30 \text{ g Pt/m}^3$,
 $C_{0 \text{ fenol}} = 4 \text{ g/m}^3$
- Rysunek 27. Rzeczywiste rozkłady względnego stężenia fenolu i względnej barwy w odpływie z kolumny oraz rozkłady symulowane modelem, $B_0 = 60 \text{ g Pt/m}^3$,
 $C_{0 \text{ fenol}} = 4 \text{ g/m}^3$
- Rysunek 28. Rzeczywiste rozkłady względnego stężenia fenolu i względnej barwy w odpływie z kolumny oraz rozkłady symulowane modelem, $B_0 = 90 \text{ g Pt/m}^3$,
 $C_{0 \text{ fenol}} = 4 \text{ g/m}^3$
- Rysunek 29. Rzeczywiste rozkłady względnego stężenia fenolu i względnej barwy w odpływie z kolumny oraz rozkłady symulowane modelem, $B_0 = 120 \text{ g Pt/m}^3$,
 $C_{0 \text{ fenol}} = 4 \text{ g/m}^3$
- Rysunek 30. Rzeczywiste rozkłady względnego stężenia OWO i względnej barwy w odpływie z kolumny oraz rozkłady symulowane modelem, $B_0 = 60 \text{ g Pt/m}^3$,
 $C_{0 \text{ OWO}} = 10,5 \text{ g/m}^3$
- Rysunek 31. Zmiany względnej barwy i względnego stężenia fenolu w procesie koagulacji w złożu sorpcyjnym z okresowym dawkowaniem koagulantu, $V_f = 5,5 \text{ m/h}$
- Rysunek 32. Zmiany względnej barwy i względnego stężenia fenolu w procesie koagulacji w złożu sorpcyjnym z okresowym dawkowaniem koagulantu, $V_f = 7,1 \text{ m/h}$
- Rysunek 33. Zmiany względnej barwy i względnego stężenia fenolu w procesie koagulacji w złożu sorpcyjnym z okresowym dawkowaniem koagulantu, $V_f = 9,1 \text{ m/h}$
- Rysunek 34. Krzywe przebiecia kolumny dla barwy
- Rysunek 35. Krzywe przebiecia kolumny dla mętności
- Rysunek 36. Krzywe przebiecia kolumny dla związków organicznych mierzonych jako utlenialność
- Rysunek 37. Porównanie skuteczności usuwania, w badanych procesach, barwy i mętności wody podziemnej

Rysunek 38. Porównanie skuteczności usuwania, w badanych procesach, związków organicznych mierzonych jako utlenialność, UV 254 i OWO z wody podziemnej

SPIS FOTOGRAFII

- Fotografia 1. Obraz mikroskopowy struktury osadu wygenerowanego w złożu na początku cyklu filtracji roztworu modelowego o barwie początkowej $B_0 = 30 \text{ g Pt/m}^3$ (powiększenie x 160)
- Fotografia 2. Obraz mikroskopowy struktury osadu wygenerowanego w złożu na początku cyklu filtracji roztworu modelowego o barwie początkowej $B_0 = 60 \text{ g Pt/m}^3$ (powiększenie x 160)
- Fotografia 3. Obraz mikroskopowy struktury osadu wygenerowanego w złożu na końcu cyklu filtracji roztworu modelowego o barwie początkowej $B_0 = 30 \text{ g Pt/m}^3$ (powiększenie x 160)
- Fotografia 4. Obraz mikroskopowy struktury osadu wygenerowanego w złożu na końcu cyklu filtracji roztworu modelowego o barwie początkowej $B_0 = 60 \text{ g Pt/m}^3$ (powiększenie x 160)

SPIS ZAŁĄCZNIKÓW

SPIS TABEL UZUPEŁNIAJĄCYCH

Tabela 1. Kinetyka sorpcji fenolu w układzie porcjowym – bez mieszania zawartości reaktora

Tabela 2. Kinetyka sorpcji fenolu w układzie porcjowym – mieszanie zawartości reaktora

Tabela 3. Kinetyka sorpcji fenolu w obecności substancji humusowych w układzie porcjowym – bez mieszania zawartości reaktora

Tabela 4. Kinetyka sorpcji fenolu w obecności substancji humusowych w układzie porcjowym – mieszanie zawartości reaktora

Tabela 5. Kinetyka sorpcji substancji humusowych, mierzonych natężeniem barwy, w układzie porcjowym – bez mieszania zawartości reaktora

Tabela 6. Kinetyka sorpcji substancji humusowych, mierzonych natężeniem barwy, w układzie porcjowym – mieszanie zawartości reaktora

Tabela 7. Kinetyka sorpcji substancji humusowych, mierzonych natężeniem barwy, w obecności fenolu, w układzie porcjowym – bez mieszania zawartości reaktora

Tabela 8. Kinetyka sorpcji substancji humusowych, mierzonych natężeniem barwy, w obecności fenolu, w układzie porcjowym – mieszanie zawartości reaktora

Tabela 9. Kinetyka sorpcji związków organicznych mierzonych jako stężenie OWO w układzie porcjowym - mieszanie zawartości reaktora

Tabela 10. Szacowane wielkości stężenia równowagowego i wskaźników izoterm adsorpcji (C_R , x) fenolu z różnych warunkach prowadzenia procesu (stała dawka adsorbentu $D_w = 2\text{g/dm}^3$)

Tabela 11. Szacowane wielkości stężenia równowagowego i wskaźników izoterm adsorpcji (C_R , x) substancji humusowych mierzonych natężeniem barwy w różnych warunkach prowadzenia procesu (stała dawka adsorbentu $D_w = 2\text{g/dm}^3$)

Tabela 12. Szacowane wielkości stężenia równowagowego i pojemności sorpcyjnej (C_R , x) węgla Chemviron Carbon wobec rozpuszczonych związków organicznych mierzonych stężeniem OWO (woda po procesie koagulacji) w warunkach dynamicznych – mieszanie zawartości reaktora (stała dawka adsorbentu $D_w = 2\text{ g/dm}^3$)

Tabela 13. Stężenie fenolu pozostałego po procesie adsorpcji, testy porcjowe z doprowadzaniem świeżego adsorbentu do układu, C_0 fenol = 4 g/m^3

- Tabela 14. Stężenie fenolu pozostałego po procesie adsorpcji, testy porcjowe z doprowadzaniem świeżego adsorbentu do układu, C_0 fenol = 6 g/m³
- Tabela 15. Stężenie fenolu pozostałego po procesie adsorpcji, testy porcjowe z doprowadzaniem świeżego adsorbentu do układu, C_0 fenol = 8 g/m³
- Tabela 16. Ilość fenolu zaadsorbowana podczas procesu adsorpcji, testy porcjowe z doprowadzaniem świeżego adsorbentu do układu, $C_{0 \text{ fenol}} = 4$ g/m³
- Tabela 17. Ilość fenolu zaadsorbowana podczas procesu adsorpcji, testy porcjowe z doprowadzaniem świeżego adsorbentu do układu, $C_{0 \text{ fenol}} = 6$ g/m³
- Tabela 18. Ilość fenolu zaadsorbowana podczas procesu adsorpcji, testy porcjowe z doprowadzaniem świeżego adsorbentu do układu, $C_{0 \text{ fenol}} = 8$ g/m³
- Tabela 19. Efekty koagulacji objętościowej roztworu modelowego o $B_0 = 60$ g Pt/m³
- Tabela 19 a. Efekty koagulacji objętościowej roztworu modelowego o $B_0 = 30$ g Pt/m³
- Tabela 19 b. Efekty koagulacji objętościowej roztworu modelowego o $B_0 = 90$ g Pt/m³
- Tabela 19 c. Efekty koagulacji objętościowej roztworu modelowego o $B_0 = 120$ g Pt/m³
- Tabela 20. Efekty koagulacji objętościowej naturalnej wody podziemnej o $B_0 = 60$ g Pt/m³
- Tabela 21. Efekty koagulacji kontaktowej w złożu sorpcyjnym dawką siarczanu glinu $D_k = 19,2$ g/m³, roztworu modelowego o $B_0 = 30$ g Pt/m³
- Tabela 22. Efekty koagulacji kontaktowej w złożu sorpcyjnym dawką siarczanu glinu $D_k = 27,1$ g/m³, roztworu modelowego o $B_0 = 60$ g Pt/m³
- Tabela 23. Efekty koagulacji kontaktowej w złożu sorpcyjnym dawką siarczanu glinu $D_k = 33,2$ g/m³, roztworu modelowego o $B_0 = 90$ g Pt/m³
- Tabela 24. Efekty koagulacji kontaktowej w złożu sorpcyjnym dawką siarczanu glinu $D_k = 38,3$ g/m³, roztworu modelowego o $B_0 = 120$ g Pt/m³
- Tabela 25. Efekty koagulacji kontaktowej w złożu sorpcyjnym dawką siarczanu glinu $D_k = 27,1$ g/m³, naturalnej wody podziemnej o $B_0 = 60$ g Pt/m³
- Tabela 26. Efekty koagulacji roztworu modelowego, w warstwie osadu zawieszonego, w fazie dochodzenia do stanu ustalonego
- Tabela 27. Adsorpcja roztworu modelowego o $B_0 = 60$ g Pt/m³, w warstwie osadu zawieszonego, bez prowadzenia procesu koagulacji
- Tabela 28. Wartości gradientów prędkości i odpowiadające im wartości naprężeń stycznych dla osadów pokoagulacyjnych o różnym uwodnieniu

- Tabela 29. Porównanie skuteczności usuwania barwy w sekwencji procesów: koagulacji w osadzie zawieszonym, filtracji na piasku, adsorpcji na węglu z koagulacją w złożu sorpcyjnym
- Tabela 30. Porównanie skuteczności usuwania fenolu w sekwencji procesów: koagulacji w osadzie zawieszonym, filtracji na piasku, adsorpcji na węglu z koagulacją w złożu sorpcyjnym
- Tabela 31. Efektywność koagulacji kontaktowej w warstwie węgla aktywnego przy okresowym dawkowaniu koagulantu, $V_f = 5,5$ m/h, $D_k = 19,15$ g/m³
- Tabela 32. Efektywność koagulacji kontaktowej w warstwie węgla aktywnego przy okresowym dawkowaniu koagulantu, $V_f = 7,1$ m/h, $D_k = 19,15$ g/m³
- Tabela 33. Efektywność koagulacji kontaktowej w warstwie węgla aktywnego przy okresowym dawkowaniu koagulantu, $V_f = 9,1$ m/h, $D_k = 19,15$ g/m³
- Tabela 34. Porównanie skuteczności usuwania związków organicznych, mierzonych jako stężenie OWO, z wody podziemnej, w różnych procesach jednostkowych i sekwencji tych procesów
- Tabela 35. Porównanie skuteczności usuwania barwy z wody podziemnej, w różnych procesach jednostkowych i sekwencji tych procesów
- Tabela 36. Porównanie skuteczności usuwania związków organicznych, mierzonych jako UV 254, z wody podziemnej, w różnych procesach jednostkowych i sekwencji tych procesów
- Tabela 37. Porównanie skuteczności oczyszczania wody naturalnej w procesach: filtracji w złożu sorpcyjnym i koagulacji w złożu sorpcyjnym z ciągłym i okresowym dawkowaniem koagulantu

SPIS RYSUNKÓW UZUPEŁNIAJĄCYCH

- Rysunek 1. Krzywe kinetyczne sorpcji fenolu, różne stężenia początkowe adsorbentu, stała dawka adsorbentu, testy porcjowe – bez mieszania zawartości reaktora. Wyznaczenie parametrów funkcji aproksymujących dane doświadczalne
- Rysunek 2. Krzywe kinetyczne sorpcji fenolu, różne stężenia początkowe adsorbentu, stała dawka adsorbentu, testy porcjowe - mieszanie zawartości reaktora. Wyznaczenie parametrów funkcji aproksymujących dane doświadczalne
- Rysunek 3. Krzywe kinetyczne sorpcji fenolu w obecności substancji humusowych, różne początkowe stężenia adsorbentu, stała dawka adsorbentu, testy porcjowe - bez mieszania zawartości reaktora. Wyznaczenie parametrów funkcji aproksymujących dane doświadczalne.
- Rysunek 4. Krzywe kinetyczne sorpcji fenolu w obecności substancji humusowych, różne początkowe stężenia adsorbentu, stała dawka adsorbentu, testy porcjowe - mieszanie zawartości reaktora. Wyznaczenie parametrów funkcji aproksymujących dane doświadczalne.
- Rysunek 5. Krzywe kinetyczne sorpcji substancji humusowych, mierzonych natężeniem barwy, różne stężenia początkowe adsorbentu, stała dawka adsorbentu, testy porcjowe – bez mieszania zawartości reaktora. Wyznaczenie parametrów funkcji aproksymujących dane doświadczalne
- Rysunek 6. Krzywe kinetyczne sorpcji substancji humusowych, mierzonych natężeniem barwy, różne stężenia początkowe adsorbentu, stała dawka adsorbentu, testy porcjowe - mieszanie zawartości reaktora. Wyznaczenie parametrów funkcji aproksymujących dane doświadczalne
- Rysunek 7. Krzywe kinetyczne sorpcji substancji humusowych, mierzonych natężeniem barwy, w obecności fenolu, różne stężenia początkowe adsorbentu, stała dawka adsorbentu, testy porcjowe – bez mieszania zawartości reaktora. Wyznaczenie parametrów funkcji aproksymujących dane doświadczalne
- Rysunek 8. Krzywe kinetyczne sorpcji substancji humusowych, mierzonych natężeniem barwy, w obecności fenolu, różne stężenia początkowe adsorbentu, stała dawka adsorbentu, testy porcjowe - mieszanie zawartości reaktora. Wyznaczenie parametrów funkcji aproksymujących dane doświadczalne
- Rysunek 9. Krzywe kinetyczne sorpcji fenolu, różne stężenia początkowe adsorbentu, stałe dawki adsorbentu, testy porcjowe – bez mieszania zawartości reaktora

- Rysunek 10. Krzywe kinetyczne sorpcji fenolu, stałe stężenia początkowe adsorbentu, różne dawki adsorbentu, testy porcjowe – bez mieszania zawartości reaktora
- Rysunek 11. Krzywe kinetyczne sorpcji fenolu, różne stężenia początkowe adsorbentu, stała dawka adsorbentu, testy porcjowe – mieszanie zawartości reaktora
- Rysunek 12. Krzywe kinetyczne sorpcji fenolu, stałe stężenia początkowe adsorbentu, różne dawki adsorbentu, testy porcjowe – mieszanie zawartości reaktora
- Rysunek 13. Krzywe kinetyczne sorpcji fenolu w obecności substancji humusowych, różne stężenia początkowe adsorbentu, stała dawka adsorbentu, testy porcjowe - bez mieszania zawartości reaktora
- Rysunek 14. Krzywe kinetyczne sorpcji fenolu w obecności substancji humusowych, stałe stężenia początkowe adsorbentu, różne dawki adsorbentu, testy porcjowe - bez mieszania zawartości reaktora
- Rysunek 15. Krzywe kinetyczne sorpcji fenolu w obecności substancji humusowych, różne stężenia początkowe adsorbentu, stała dawka adsorbentu, testy porcjowe - mieszanie zawartości reaktora
- Rysunek 16. Krzywe kinetyczne sorpcji fenolu w obecności substancji humusowych, stałe stężenia początkowe adsorbentu, różne dawki adsorbentu, testy porcjowe - mieszanie zawartości reaktora
- Rysunek 17. Krzywe kinetyczne sorpcji substancji humusowych, mierzonych natężeniem barwy, różne stężenia początkowe adsorbentu, stała dawka adsorbentu, testy porcjowe – bez mieszania zawartości reaktora
- Rysunek 18. Krzywe kinetyczne sorpcji substancji humusowych, mierzonych natężeniem barwy, stałe stężenia początkowe adsorbentu, różne dawki adsorbentu, testy porcjowe – bez mieszania zawartości reaktora
- Rysunek 19. Krzywe kinetyczne sorpcji substancji humusowych, mierzonych natężeniem barwy, różne stężenia początkowe adsorbentu, stała dawka adsorbentu, testy porcjowe – mieszanie zawartości reaktora
- Rysunek 20. Krzywe kinetyczne sorpcji substancji humusowych, mierzonych natężeniem barwy, stałe stężenia początkowe adsorbentu, różne dawki adsorbentu, testy porcjowe – mieszanie zawartości reaktora
- Rysunek 21. Krzywe kinetyczne sorpcji substancji humusowych, mierzonych natężeniem barwy, w obecności fenolu, różne stężenia początkowe adsorbentu, stała dawka adsorbentu, testy porcjowe – bez mieszania zawartości reaktora

- Rysunek 22. Krzywe kinetyczne sorpcji substancji humusowych, mierzonych natężeniem barwy, w obecności fenolu, stałe stężenia początkowe adsorbentu, różne dawki adsorbentu, testy porcjowe – bez mieszania zawartości reaktora
- Rysunek 23. Krzywe kinetyczne sorpcji substancji humusowych, mierzonych natężeniem barwy, w obecności fenolu, różne stężenia początkowe adsorbentu, stała dawka adsorbentu, testy porcjowe – mieszanie zawartości reaktora
- Rysunek 24. Krzywe kinetyczne sorpcji substancji humusowych, mierzonych natężeniem barwy, w obecności fenolu, stałe stężenia początkowe adsorbentu, różne dawki adsorbentu, testy porcjowe – mieszanie zawartości reaktora
- Rysunek 25. Krzywe kinetyczne sorpcji fenolu w warunkach z mieszaniem (warunki dynamiczne) i bez mieszania zawartości reaktora (warunki statyczne), stała dawka adsorbentu, różne stężenia adsorbentu
- Rysunek 26. Krzywe kinetyczne sorpcji substancji humusowych, mierzonych natężeniem barwy, w warunkach z mieszaniem (warunki dynamiczne) i bez mieszania zawartości reaktora (warunki statyczne), stała dawka adsorbentu, różne stężenia adsorbentu
- Rysunek 27. Krzywe kinetyczne sorpcji fenolu i substancji humusowych, mierzonych natężeniem barwy, w różnych warunkach prowadzenia procesu, stała dawka adsorbentu, różne stężenia początkowe adsorbentu
- Rysunek 28. Krzywe kinetyczne sorpcji OWO, różne stężenia początkowe adsorbentu, stała dawka adsorbentu, testy porcjowe - mieszanie zawartości reaktora. Wyznaczenie parametrów funkcji aproksymujących dane doświadczalne
- Rysunek 29. Izotermy adsorpcji fenolu w różnych warunkach prowadzenia procesu
- Rysunek 30. Izotermy adsorpcji substancji humusowych, mierzonych natężeniem barwy, w różnych warunkach prowadzenia procesu
- Rysunek 31. Krzywe wysycania węgla aktywnego w warunkach bez mieszania zawartości reaktora, z doprowadzaniem świeżego adsorbentu do układu, różne początkowe stężenia fenolu
- Rysunek 32. Wpływ wielkości dawki koagulantu na skuteczność usuwania barwy w procesie koagulacji objętościowej roztworu modelowego o $B_0 = 60 \text{ g Pt/m}^3$
- Rysunek 33. Wpływ wielkości dawki koagulantu na skuteczność usuwania mętności w procesie koagulacji objętościowej roztworu modelowego o $B_0 = 60 \text{ g Pt/m}^3$

- Rysunek 34. Wpływ wielkości dawki koagulantu na skuteczność usuwania fenolu w procesie koagulacji objętościowej roztworu modelowego o $B_0 = 60 \text{ g Pt/m}^3$
- Rysunek 35. Wpływ wielkości dawki koagulantu na skuteczność zmniejszenia utlenialności w procesie koagulacji objętościowej roztworu modelowego o $B_0 = 60 \text{ g Pt/m}^3$
- Rysunek 36. Wpływ wielkości dawki koagulantu na ilość glinu pozostałego po procesie koagulacji objętościowej roztworu modelowego o $B_0 = 60 \text{ g Pt/m}^3$
- Rysunek 37. Wpływ wielkości dawki koagulantu na skuteczność usuwania barwy w procesie koagulacji objętościowej naturalnej wody podziemnej
- Rysunek 38. Wpływ wielkości dawki koagulantu na skuteczność usuwania mętności w procesie koagulacji objętościowej naturalnej wody podziemnej
- Rysunek 39. Wpływ wielkości dawki koagulantu na skuteczność usuwania OWO i zmniejszenia utlenialności w procesie koagulacji objętościowej naturalnej wody podziemnej
- Rysunek 40. Wpływ wielkości dawki koagulantu na skuteczność usuwania związków organicznych mierzonych jako UV 254, w procesie koagulacji objętościowej naturalnej wody podziemnej
- Rysunek 41. Wpływ wielkości dawki koagulantu na skuteczność usuwania żelaza całkowitego i manganu w procesie koagulacji objętościowej naturalnej wody podziemnej oraz na ilość glinu pozostałego po procesie naturalnej wody podziemnej
- Rysunek 42. Krzywe płynięcia osadów po koagulacji w złożu sorpcyjnym, roztwory modelowe o barwie początkowej $B_0 = 30 \text{ g Pt/m}^3$
- Rysunek 43. Krzywe płynięcia osadów po koagulacji w złożu sorpcyjnym, roztwory modelowe o barwie początkowej $B_0 = 60 \text{ g Pt/m}^3$
- Rysunek 44. Krzywe płynięcia osadów po koagulacji w złożu sorpcyjnym, roztwory modelowe o barwie początkowej $B_0 = 90 \text{ g Pt/m}^3$
- Rysunek 45. Krzywe płynięcia osadów po koagulacji w złożu sorpcyjnym, roztwory modelowe o barwie początkowej $B_0 = 120 \text{ g Pt/m}^3$
- Rysunek 46. Krzywe płynięcia osadów po koagulacji w złożu sorpcyjnym, naturalna woda podziemna barwie początkowej $B_0 = 60 \text{ g Pt/m}^3$
- Rysunek 47. Przebieg izotermy adsorpcji dwutlenku węgla na osadzie pokoagulacyjnym (woda o barwie początkowej $B_0 = 30 \text{ g Pt/m}^3$)

- Rysunek 48. Przebieg izotermy adsorpcji i desorpcji benzenu na osadzie pokoagulacyjnym
(woda o barwie początkowej $B_0 = 30 \text{ g Pt/m}^3$)
- Rysunek 49. Przebieg izotermy adsorpcji dwutlenku węgla na osadzie pokoagulacyjnym
(woda o barwie początkowej $B_0 = 60 \text{ g Pt/m}^3$)
- Rysunek 50. Przebieg izotermy adsorpcji i desorpcji benzenu na osadzie pokoagulacyjnym
(woda o barwie początkowej $B_0 = 60 \text{ g Pt/m}^3$)
- Rysunek 51. Przebieg izotermy adsorpcji dwutlenku węgla na osadzie pokoagulacyjnym
(woda o barwie początkowej $B_0 = 120 \text{ g Pt/m}^3$)
- Rysunek 52. Przebieg izotermy adsorpcji i desorpcji benzenu na osadzie pokoagulacyjnym
(woda o barwie początkowej $B_0 = 120 \text{ g Pt/m}^3$)
- Rysunek 53. Przebieg izotermy adsorpcji dwutlenku węgla na osadzie pokoagulacyjnym
(naturalna woda podziemna o barwie początkowej $B_0 = 60 \text{ g Pt/m}^3$)
- Rysunek 54. Przebieg izotermy adsorpcji i desorpcji benzenu na osadzie pokoagulacyjnym
(naturalna woda podziemna o barwie początkowej $B_0 = 60 \text{ g Pt/m}^3$)

1. WSTĘP

1.1. Poziom zanieczyszczenia wód w Polsce

Rozwój cywilizacyjny wiąże się ze wzrastającym zanieczyszczeniem środowiska, w tym wód powierzchniowych i podziemnych. Obecny skład większości wód powierzchniowych odbiega od składu wód pierwszej klasy czystości i jest funkcją wielu czynników, między innymi budowy geologicznej i topografii zlewni, procesów erozji i ługowania podłoża, warunków atmosferycznych, procesów fizycznych, chemicznych i biologicznych zachodzących w środowisku wodnym, sposobu użytkowania wód i zagospodarowania zlewni.

Wody charakteryzują się zmiennym składem fizyczno - chemicznym i oprócz substancji pochodzenia naturalnego, zawierają także zanieczyszczenia antropogeniczne. Ze ściekami bytowo-gospodarczymi do wód dostają się substancje powierzchniowo czynne, fenole, alkohole. Ze spływami powierzchniowymi z terenów wykorzystywanych rolniczo trafiają do wód pestycydy i komponenty nawozów sztucznych, ze spływami z dróg – związki ropopochodne, a z opadami atmosferycznymi - wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne i chlorowane związki organiczne.

Substancje organiczne pochodzenia naturalnego występujące w wodach to przede wszystkim substancje humusowe, a także białka, węglowodany, oleje, woski, skrobia, celuloza, chlorofil i inne produkty przemiany materii mikroorganizmów.

Związki organiczne wpływają ujemnie na właściwości organoleptyczne wody, wiele z nich jest toksycznych i kancerogennych, mogą być także prekursorami związków o takim właśnie działaniu np. chlorowanych związków organicznych czy trihalometanów [1, 2].

Wody podziemne przez długi czas uważane były za bezpieczne pod względem bakteriologicznym i fizykochemicznym, a problem stanowił tylko agresywny dwutlenek węgla i podwyższona zawartość żelaza i manganu. Aktualnie wody podziemne są skażone odciekami ze źle zabezpieczonych wysypisk odpadów, a przede wszystkim niekontrolowaną infiltracją wód opadowych z terenów wykorzystywanych rolniczo. Wody podziemne coraz częściej zanieczyszczone są związkami azotu i fosforu, mikrozanieczyszczeniami organicznymi i metalami ciężkimi [3, 4]. Obserwowane w ostatnich latach ocieplenie klimatu spowodowało znaczne obniżenie zwierciadła wód gruntowych oraz napowietrzenie warstw wodonośnych a co za tym idzie zmianę składu chemicznego i ich zażelazienie [4].

Jakość dyspozycyjnych zasobów wód w Polsce wymusza więc stosowanie rozbudowanych układów technologicznych ich uzdatniania i ciągle poszukiwanie nowoczesnych rozwiązań, gwarantujących uzyskanie wody o odpowiednim składzie, przy poniesieniu najniższych nakładów finansowych zarówno na inwestycje jak i eksploatację.

1.2. Obowiązujące normy jakości wody do picia i na potrzeby gospodarcze

Wraz z rozwojem stanu wiedzy na temat występujących w wodach związków mających istotny wpływ na zdrowie człowieka, zmieniają się istniejące akty prawne, regulujące warunki, jakim powinna odpowiadać woda na cele bytowo-gospodarcze. Ciągłe poszukiwane są bardziej efektywne technologie usuwania różnych zanieczyszczeń, w tym także tych najbardziej uciążliwych i niebezpiecznych dla zdrowia. Coraz lepsze poznawanie wpływu na organizmy żywe np. organicznych związków pochodzenia antropogenicznego, wymusza stopniowe obniżenie ich dopuszczalnych stężeń w wodach. Ma to na celu uzyskanie pewności, że nawet długotrwała konsumpcja wody o określonym stężeniu danego związku nie spowoduje stanów chorobowych u człowieka i u innych organizmów żywych.

Polska w swoich dążeniach do integracji z Unią Europejską także została zmuszona do weryfikacji obowiązujących norm, pochodzących jeszcze z 31 maja 1977 roku a znowelizowanych w 1990. Z dniem 4 września 2000 roku, weszły w życie nowe przepisy w sprawie warunków, jakim powinna odpowiadać woda do picia i na potrzeby gospodarcze, woda w kąpieliskach, oraz nowe zasady sprawowania kontroli jakości wody przez upoważnione organy Inspekcji Sanitarnej [5]. I tak na przykład dopuszczalne stężenie fenolu będącego typowym przedstawicielem niebezpiecznych dla zdrowia, rozpuszczonych związków organicznych, zostało obniżone do $0,5 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. W nowym rozporządzeniu wprowadzono unormowanie utlenialności KMnO_4 , zmniejszone są także wartości wskaźników jakości wody, takich jak barwa czy mętność, obniżono dopuszczalne stężenia glinu, żelaza, manganu [5].

W tabelach 1 - 3 przedstawiono wybrane wskaźniki jakości wody do picia [5].

Tabela 1. Wybrane wskaźniki mikrobiologiczne, jakim powinna odpowiadać woda do picia

Lp	Wskaźnik jakości wody	Najwyższa dopuszczalna wartość wskaźnika	
		liczba bakterii	objętość próbki [ml]
1	Escherichia coli lub bakterie grupy coli typ kałowy (termotolerancyjne)	0	100
2	Bakterie grupy coli	0	100

Tabela 2. Wybrane wskaźniki fizyczno - chemiczne, jakim powinna odpowiadać woda do picia

Lp.	Nazwa substancji	Najwyższe dopuszczalne stężenie
A. Substancje nieorganiczne w mg/l		
1	Azot amonowy	0,5
2	Azot azotanowy	50
3	Azot azotynowy	0,1
4	Glin	0,2
5	Magnez	50
6	Mangan	0,05
7	Odczyn (pH)	6,5 - 9,5
8	Siarczany	250
9	Twardość jako CaCO ₃	60 - 500
10	Żelazo	0,2
B. Substancje organiczne w µg/l		
1	Chlorofenole (bez pentachlorofenolu)	10 oraz poniżej progu zapachu
2	Fenol	0,5
3	ChZT (metoda z KMnO ₄)	5000

Tabela 3. Wybrane wskaźniki organoleptyczne, jakim powinna odpowiadać woda do picia

Lp.	Wskaźnik jakości wody	Wymagania
1	Barwa (g Pt/m ³)	nie więcej niż 15
2	Mętność (g SiO ₂ /m ³)	nie więcej niż 1
3	Zapach	akceptowalny
4	Zawiesina	niewidoczna

1.3. Układy technologiczne oczyszczania wody

Pierwsze układy uzdatniania wód powierzchniowych, ujmowanych na cele bytowo-gospodarcze były proste i działały w oparciu o filtry powolne. W miarę pogarszania jakości, okazało się, iż wstępna sedymentacja nie jest procesem wystarczającym do zapewnienia właściwego składu wody kierowanej na filtry powolne.

Rosnące zapotrzebowanie na wodę, a więc powiększająca się wydajność stacji ich uzdatniania, spowodowało zastąpienie w wielu przypadkach filtracji powolnej - filtracją pośpieszną, poprzedzoną koagulacją i sedymentacją. Takie układy były następnie modyfikowane i wzbogacane o różne procesy np. o wstępne utlenianie. Wzrost poziomu zanieczyszczeń pochodzenia antropogenicznego wymusił potrzebę rozbudowy klasycznego układu: koagulacja – filtracja pośpieszna, o sorpcję. Proces ten jest realizowany na pylistym węglu aktywnym w układzie porcjowym, lub na węglach aktywnych granulowanych, w warunkach przepływowych, kiedy to węgiel stanowi jedną z warstw złoża filtracyjnego lub samodzielne złożo sorpcyjne w wydzielonych kolumnach sorpcyjnych [6].

Praktyczne zastosowanie węgla aktywnego w procesie uzdatniania wody datuje się od lat trzydziestych. Pierwotnym celem sorpcji była dechloracja wody, zwłaszcza gdy w celu usunięcia amoniaku stosowano wysokie dawki chloru (chlorownie do punktu przełamania). Wraz ze wzrostem poziomu i zmianą charakteru zanieczyszczeń ujmowanych wód, zmienił się także cel stosowania tego procesu: od usuwania substancji nadających wodzie smak i zapach, do usuwania rozpuszczonych związków organicznych i mikrozanieczyszczeń [7]. Węgiel adsorbuje także wirusy odporne na chlorowanie, a przy odpowiednich warunkach również zanieczyszczenia nieorganiczne np. metale ciężkie [1].

W Stanach Zjednoczonych każda stacja uzdatniania wody do celów bytowo-gospodarczych powinna być wyposażona w proces sorpcji. Istnieje tam ponad czterdzieści wielkich zakładów produkcji węgla aktywnego, a na całym świecie jest około stu producentów. Rocznie wytwarza się ponad 170 tysięcy ton granulowanego węgla aktywnego i 150 tysięcy ton pylistego [8].

W określonych warunkach układ uzdatniania wody może być rozszerzony o wstępne utlenianie i utlenianie przed filtrami sorpcyjnymi. Rozbudowa układów łączy się jednak z ogromnym wzrostem kosztów, dlatego wciąż poszukuje się nowych rozwiązań mogących przyczynić się do ich obniżenia. Przykładem może być proces filtracji kontaktowej, dla wód

charakteryzujących się podwyższoną barwą, ale niską mętnością. Filtr kontaktowy jest urządzeniem wielofunkcyjnym, w złożu przebiega koagulacja, flokulacja, sedymentacja i filtracja. Flokulacja w takich warunkach przebiega szybciej niż w komorach wolnego mieszania, a wymagana dawka koagulantu jest mniejsza. Zastosowanie filtru kontaktowego w procesie uzdatniania wody powierzchniowej pozwala na wyeliminowanie takich urządzeń jak: komory szybkiego mieszania, komory flokulacji, osadniki [1, 2, 9].

Na świecie spotyka się również układy, w których pomijana jest filtracja na złożu piaskowym, a po koagulacji objętościowej stosuje się filtr sorpcyjny. Dobre rezultaty w usuwaniu smaku i zapachu z wody, a także związków organicznych uzyskuje się we Francji poprzez zastosowanie układu: koagulacja, flokulacja-sedymentacja, filtracja na złożu z granulowanego węgla aktywnego, dezynfekcja. Technologia taka stosowana jest w wielu dużych stacjach uzdatniania wody (produkcja dobową $\sim 100.000 \text{ m}^3/\text{d}$) we Francji np. w Méry-sur-Oise, Vigneux-sur-Seine, Houille [7].

W przeszłości skład wody podziemnej umożliwiał jej podawanie do sieci wodociągowej bez potrzeby oczyszczania, jedynie po dezynfekcji lub po napowietrzaniu i sedymentacji. Obecnie już tylko w kilku miejscowościach w Polsce, na przykład w Kamiennej Górze, Suwałkach czy Żarkach, ujmowane wody nie są skażone biologicznie i bez uzdatniania dostarczane do odbiorcy [4]. Wzrastające zanieczyszczenie wód podziemnych spowodowało potrzebę usuwania także zanieczyszczeń organicznych co wiązało się z potrzebą wprowadzenia dodatkowych procesów uzdatniania w celu otrzymania składu odpowiadającego wodzie na potrzeby bytowo-gospodarcze.

Wody o podwyższonej utlenialności i barwie, zawierające żelazo występujące w kompleksach organicznych, mogą być oczyszczane w układzie z napowietrzaniem, chlorowaniem i filtracją na złożu węglowym lub piaskowo-węglowym lub podczas napowietrzania i filtracji kontaktowej [1]. Stosowanie koagulacji bezpośrednio w złożu w przypadku wód podziemnych pozwala na usunięcie żelaza poniżej 0.1 g Fe/m^3 , barwy poniżej 5 g Pt/m^3 , mętności do około 1 g/m^3 , a także na znaczne obniżenie dawki środka dezynfekującego, a w konsekwencji polepszenie właściwości organoleptycznych [3].

2. SFORMUŁOWANIE PROBLEMU – CEL I ZAKRES BADAŃ

Nowoczesne technologie to taki sposób uzdatniania wody, który gwarantuje uzyskanie wody o odpowiednim składzie, przy poniesieniu najniższych nakładów finansowych zarówno na inwestycje jak i eksploatacje. Woda o relatywnie dobrej jakości może być oczyszczana w urządzeniach wielofunkcyjnych, w których realizowane są symultanicznie procesy koagulacji, flokulacji, sedymentacji i filtracji. Przykładem urządzeń w których łączy się funkcje flokulacji i sedymentacji są klarowniki. Procesy flokulacji, sedymentacji i filtracji realizowane są symultanicznie w filtrach kontaktowych. Na wygenerowanych kłaczkach, które wypełniają wewnętrzną strukturę warstwy, a które charakteryzują się relatywnie dużą powierzchnią właściwą, zachodzi również proces adsorpcji zanieczyszczeń rozpuszczonych [1]. Intensyfikacja procesu adsorpcji może być osiągnięta poprzez zamianę warstwy piasku na złożo adsorpcyjne np. węgla aktywnego [9, 10].

Celem pracy była analiza elementarnych procesów zachodzących w czasie koagulacji kontaktowej w warstwie granulowanego węgla aktywnego i sformułowanie modelu określającego sumaryczne efekty oczyszczania. Cele cząstkowe to:

- sformułowanie modelu określającego sumaryczny efekt procesu koagulacji kontaktowej w warstwie węgla aktywnego
- wytypowanie składników roztworów modelowych
- określenie skuteczności adsorpcji cząstek rozpuszczonych i koloidalnych z roztworów jedno- i dwuskładnikowych w układzie porcjowym na wytypowanym węglu aktywnym
- ocena skuteczności usuwania związków rozpuszczonych w warstwie osadu zawieszonego
- określenie struktury testowanego węgla aktywnego i wygenerowanego osadu pokoagulacyjnego
- określenie lepkości osadu pokoagulacyjnego w funkcji jego uwodnienia, w aspekcie dyfuzyjności cząstek rozpuszczonych w warstwie węgla aktywnego
- określenie ilości cykli filtracji w jednym cyklu adsorpcji w kolumnie węgla aktywnego
- kalibracja i weryfikacja modelu dla roztworów modelowych i naturalnej wody podziemnej

3. IDENTYFIKACJA ZJAWISK

Efekt oczyszczania w procesie koagulacji kontaktowej w złożu adsorpcyjnym wynika z superpozycji efektów następujących procesów jednostkowych [11]:

- flokulacji zdestabilizowanych cząstek koloidalnych – tworzenie kłaczków
- adsorpcji rozpuszczonych zanieczyszczeń na ziarnach warstwy adsorpcyjnej
- adsorpcji rozpuszczonych zanieczyszczeń na wytworzonych kłaczkach [12]
- filtracji – zatrzymanie wytworzonych kłaczków w warstwie węgla aktywnego.

3.1. Mechanizm procesu koagulacji

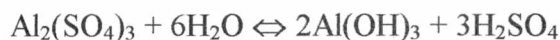
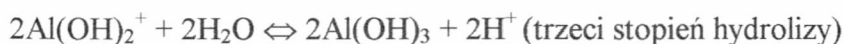
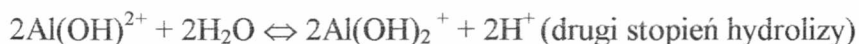
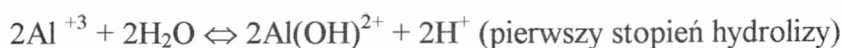
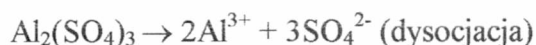
Koagulacja, będąca na ogół pierwszym procesem w układach technologicznych oczyszczania wody, polega na destabilizacji zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych o rozdrobnieniu koloidalnym w celu zmniejszenia stopnia ich dyspersji w następującej po niej flokulacji [13, 14]. W procesie koagulacji usuwane są częściowo substancje rozpuszczone, a także zawiesiny trudno opadające [1].

Przyjęto, że w procesie koagulacji można wyróżnić dwie podstawowe fazy. Pierwsza z nich polega na destabilizacji koloidów i następuje po dodaniu czynnika koagulującego. Na skutek współdziałania pomiędzy wodą, koagulantem i cząstkami koloidalnymi zachodzi obniżenie potencjału elektrokinetycznego koloidów i dehydratacja koloidów ochronnych. Podczas drugiej fazy, zwanej flokulacją, na skutek zderzeń cząstek następuje kłaczkowanie [15, 16]. Koagulacja może być realizowana jako objętościowa, kontaktowa lub powierzchniowa. W koagulacji objętościowej, hydroliza koagulantu zachodzi najczęściej w komorach szybkiego mieszania, w których uzyskuje się całkowite wymieszanie zastosowanych reagentów z wodą. Flokulacja, czyli inaczej kłaczkowanie, realizowana jest w komorach wolnego mieszania. W koagulacji kontaktowej proces aglomeracji produktów dysocjacji i hydrolizy zastosowanych koagulantów z zanieczyszczeniami występującymi w uzdatnianej wodzie zachodzi w warstwie osadu zawieszonego (patrz rozdział 3.2.2). Koagulacja powierzchniowa może być realizowana w złożach filtracyjnych. Przy przepływie wody przez złożę w kierunku z dołu do góry, proces nosi nazwę filtracji kontaktowej [1]. Mechanizmy procesu filtracji kontaktowej opisano w rozdziale 3.3.1.

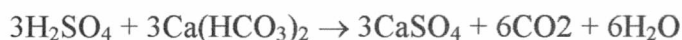
Obecnie flokulacja coraz częściej jest traktowana jako wydzielony proces, w którym dominują zjawiska fizyczne [2, 13]. Mechanizm procesu flokulacji został opisany w rozdziale 3.2.

Cząstki koloidalne składają się z jądra oraz warstw: dyfuzyjnej i adsorpcyjnej [1, 2, 13, 16]. Wielkość cząstek koloidalnych wynosi około $10^{-6} - 10^{-9}$ m, a ich powierzchnia właściwa jest bardzo duża i zawiera się w granicach $10 - 5000$ m²/g [2, 13]. Koloidy można podzielić na hydrofilowe, których cząsteczki są silnie solwatowane i hydrofobowe, nie ulegające solwatacji, stanowiące układ stabilny tylko przy ich znacznych stężeniach. W wodzie występują na ogół koloidy hydrofobowe o ujemnym ładunku. Znak oraz ładunek koloidów naturalnych uzależniony jest od własności fazy rozproszonej i od składu wody. Wiele koloidów naturalnych zawiera powierzchniowe grupy funkcyjne (karboksylowe, aminowe, sulfonowe, hydroksylowe, silinalonowe), które w zależności od odczynu wody ulegają jonizacji. Ładunek cząstek uzależniony jest od stopnia jonizacji tych grup [17, 18].

O kinetyce koagulacji decyduje hydroliza związków koagulujących, destabilizacja układu koloidalnego i zjawiska transportowe [16]. Hydroliza koagulantu jest procesem odwracalnym, wielostopniowym, podczas którego powstają zhydratyzowane kompleksy kationowe, anionowe lub niejonowe. W technologii oczyszczania wody, praktyczne zastosowanie w koagulacji zoli mają elektrolity lub koloidy o znaku przeciwnym do znaku koloidów występujących w uzdatnianej wodzie [1, 2]. Podstawowe koagulanty to sole metali hydrolizujących w wodzie i wytrącających się w postaci trudno rozpuszczalnych wodorotlenków, najczęściej są to sole glinu i żelaza. Poniżej przedstawiono przykład dysocjacji i hydrolizy siarczanu glinu [1, 2, 13]:



W wyniku hydrolizy powstaje trudno rozpuszczalny wodorotlenek glinowy, wytrącający się w postaci kłaczków i kwas siarkowy, który reaguje z naturalną zasadowością wody według reakcji [1, 2]:



Powstały podczas reakcji dwutlenek węgla zazwyczaj jest agresywny.

Dla prawidłowego przebiegu hydrolizy koagulantów niezbędna jest naturalna zasadowość wody. Wartość minimalną zasadowości, niezbędną do hydrolizy siarczanu glinu można obliczyć z zależności [1]:

$$zasM_{\min} = W \cdot D + (0,7 - 1,0) \leq zasM \quad (3.1)$$

gdzie:

W – współczynnik określający jednostkowe zużycie zasadowości naturalnej wody w procesie

hydrolizy koagulantu, dla $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18 H_2O = 0.0090$,

D – dawka koagulantu, $[g/m^3]$

Składnik 0,7 – 1,0 oznacza nadmiar stechiometryczny zasadowości warunkujący całkowitą hydrolizę.

Optymalną dawkę koagulantu wyznacza się doświadczalnie, indywidualnie dla każdego przypadku. Orientacyjną dawkę uwodnionego siarczanu glinowego, często nazywaną dawką teoretyczną można obliczyć według następujących wzorów [1]:

$$D = (6 - 8)\sqrt{B} \quad (3.2)$$

$$D = 7\sqrt{M} \quad (3.3)$$

gdzie:

B – barwa początkowa roztworu, $[g Pt/m^3]$

M – mętność początkowa badanego roztworu, $[g/m^3]$.

Dokładniej wielkość dawki siarczanu glinu można wyliczyć w oparciu o równanie [1]:

$$D = \frac{1}{A} \ln \frac{C_0}{C_k} \quad (3.4)$$

w którym:

A – stała dla siarczanu glinu, wynosząca od 0,35 do 0,6 w zależności od rodzaju usuwanych zanieczyszczeń

C_0 – stężenie początkowe usuwanego zanieczyszczenia, $[g/m^3]$

C_k – stężenie końcowe usuwanego zanieczyszczenia, $[g/m^3]$

Destabilizacja koloidów zachodzi według następujących mechanizmów. Koagulant w postaci koloidalnych kompleksów adsorbuje się na powierzchni cząstek koloidów występujących w roztworze i obniża potencjał elektrokinetyczny ξ układu koloidalnego. Cząstki koloidalne są destabilizowane przez koagulant, występujący w postaci jonów metali o wyższej wartościowości i zagęszczają warstwę podwójną. Powstałe kłaczkii adsorbują na swojej powierzchni występujące w roztworze zanieczyszczenia. Adsorpcja rozpuszczonych

związków organicznych na kłaczkach koloidów uzależniona jest od porowatości wodorotlenku. Porowatość kłaczków wynika z obecności wielkiej liczby kanalików powstających na skutek aglomeracji cząstek koloidalnych [14, 16].

3.2. Mechanizm procesu flokulacji

Flokulacja jest definiowana jako proces, w którym, powodując kolizję zdestabilizowanych cząstek koloidalnych czy też pseudokoloidalnych, powstają większe cząstki usuwane w procesie sedymentacji lub filtracji [13].

Najistotniejszym czynnikiem limitującym proces flokulacji jest energia wzajemnego odpychania cząstek w układzie. Energia ta opisana jest równaniem van der Waalsa. Pierwsza faza procesu tzw. flokulacja perikinetyczna zachodzi w wyniku przypadkowych zderzeń będących efektem ruchów Browna i ruchu cieczy [2, 19]. Zgodnie z drugim prawem Fick'a dyfuzji nieustalonej, w układzie dyspersji homogenicznej, to jest dla cząstek o jednakowych wymiarach i składzie chemicznym, liczba zderzeń w wyniku ruchów Browna równa się [13]:

$$I = 8\pi DR_0 n_0^2 \left(\frac{1 + R_0}{\sqrt{2\pi Dt}} \right) \quad (3.5)$$

W praktyce po krótkim czasie od zainicjowania procesu wyrażenie w nawiasie równa się jeden i równanie (3.5) upraszcza się do postaci:

$$I = 8\pi DR_0 n_0^2 \quad (3.6)$$

gdzie:

I – liczba zderzeń w jednostce czasu i jednostce objętości,

$D = \frac{K_B T}{6\pi\eta r}$ – współczynnik dyfuzji, [m²/s]

$K_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$, [J/K] – stała Boltzmana

T – temperatura, [K]

r – promień zdyspergowanych cząstek, [m]

η – współczynnik lepkości dynamicznej, [N · s/m²]

R_0 – promień wzajemnego oddziaływania cząstek, [m]

n_0 – początkowa ilość cząstek

Prawdopodobieństwo łączenia się cząstek jest równe lub proporcjonalne do prawdopodobieństwa kolizji, więc zmiana liczby cząstek w wyniku flokulacji perikinetycznej wyrażona jest równaniem [13]:

$$\frac{dn}{dt} = -8\pi DR_0 n^2 = \alpha n^2 \quad (3.7)$$

Formuła (3.7) jest równaniem kinetyki drugiego rzędu. Uogólniając model dla roztworów polidispersyjnych, według Hahn'a [20], uzyskuje się równanie określające liczbę cząstek po czasie t :

$$n_t = \frac{n_0}{(1 + \frac{t}{T_f})^{\alpha+1}} \left(\frac{t}{T_f}\right)^{1-\alpha} \quad (3.8)$$

W powyższym równaniu T_f jest to czas połowy flokulacji i może być wyrażony jako [13]:

$$T_f \approx \frac{1}{\alpha} \approx \frac{1}{4\pi DR_0 n_0} \quad (3.9)$$

Wychodząc z tego uogólnienia otrzymujemy [13]:

$$I_{ij} = 4\pi D_{ij} n_i n_j \quad (3.10)$$

gdzie:

I_{ij} – ilość kolizji w jednostce czasu i jednostce objętości pomiędzy cząstkami o wymiarze „i” oraz „j”

D_{ij} – współczynnik wzajemnej dyfuzji cząstek „i” oraz „j” równy w przybliżeniu $D_i + D_j$, [m²/s]

R_{ij} - promień wzajemnego oddziaływania między dwiema cząstkami, [m]

n_i – ilość cząstek „i”

n_j - ilość cząstek „j”

Szybkość zmiany stężenia cząstek „k” (n_k) gdzie $k = i + j$, może być zapisana jako [13]:

$$\frac{dn_k}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{i=1, j=k-1}^{k-1} 4\pi D_{ij} R_{ij} n_i n_j - n_k \sum_{i=1}^{\infty} 4\pi D_{ik} R_{ik} n_i \quad (3.11)$$

W równaniu (3.11) pierwsza suma opisuje łączenie się cząstek do wymiaru „k”, suma druga do wymiaru większego od „k”.

Współczynnik wzajemnej dyfuzji lub dyfuzji Browna jest odwrotnie proporcjonalny do wymiaru cząstki. Kiedy wszystkie cząstki są w przybliżeniu tego samego rozmiaru, iloczyn współczynnika wzajemnej dyfuzji cząstek „i” oraz „j” i suma promieni tych cząstek może być zastąpiony wyrażeniem $2DR_g$, w którym D oraz R_g są wielkościami charakteryzującymi zastępczą cząstkę. Użycie tego przybliżenia umożliwia analityczne rozwiązanie równania szybkości dla określenia ilości cząstek, w określonej objętości, bez względu na ich rozmiar w funkcji czasu [13]:

$$\frac{n_t}{n_0} = \frac{1}{1 + \frac{t}{T_f}} \quad (3.12)$$

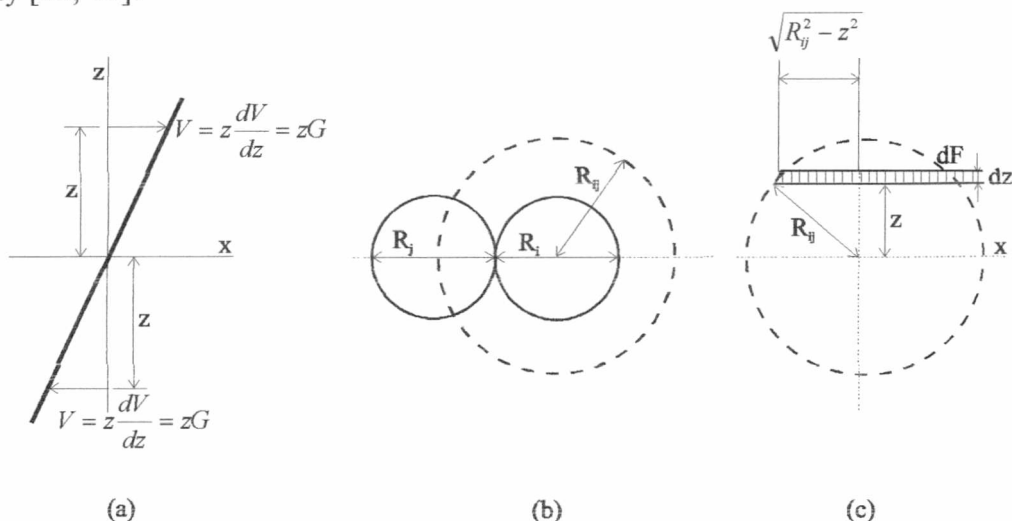
n_t – ogólna ilość cząstek po czasie t

n_0 – początkowa ilość cząstek

W procesie flokulacji początkowa homogeniczna dyspersja układu zmienia się w polidispersyjną. Wraz ze wzrostem wymiarów cząstek wpływ ruchów Browna na przenoszenie cząstek progresywnie spada. Wielkość bariery energetycznej wzajemnego oddziaływania cząstek rośnie proporcjonalnie do przekroju poprzecznego cząstek. W konsekwencji wraz ze wzrostem wymiarów cząstek maleje prawdopodobieństwo ich perikinetycznego kontaktu. Podczas ruchu cieczy, w której zawieszone są cząstki, czynnikiem, który może powodować wzajemny kontakt tych cząstek jest adwekcja.

Flokulacja, w której kontakt między cząstkami wymuszony jest przez lokalne gradienty prędkości, określana jest jako flokulacja ortokinetyczna [13]. Gradient prędkości jest definiowany jako różnica w prędkości dwóch punktów lub elementarnych objętości roztworu, które są rozmieszczone na kierunku prostopadłym do kierunku przemieszczania cieczy [13]. Zaproponowany, przez Smoluchowskiego model dla tego typu agregacji cząstek zakłada, że cząstki typu „i” oraz „j” kontaktują się między sobą w wyniku istnienia lokalnego gradientu prędkości dV/dz o stałej wartości i niezmiennym kierunku [2, 21].

Rozkład pól kolizji podczas flokulacji ortokinetycznej przedstawiają poniższe schematy [13, 15]:



Rysunek 1. Rozkład pól kolizji podczas flokulacji ortokinetycznej

Kontakt między cząstkami następuje, kiedy centrum cząstki „i” znajdzie się w strefie oddziaływania cząstki „j”. W tym momencie promień kolizji wynosi R_{ij} (schemat b).

Ruch jednej cząstki względem drugiej związany jest z ruchem strumienia wody. Pole, przez które zachodzi efektywne przenoszenie wyrażone jest następująco:

$$dF = 2\sqrt{R_{ij}^2 - z^2} dz \quad (3.13)$$

Graficzną interpretację równania (3.13) przedstawia schemat c.

Przepływ przez powierzchnię dF wynosi:

$$dQ = z \frac{dV}{dz} 2\sqrt{R_{ij}^2 - z^2} dz \quad (3.14)$$

a przez całą strefę otaczającą cząstkę:

$$Q = 2 \int_0^{R_{ij}} G \sqrt{R_{ij}^2 - z^2} z dz = \frac{4}{3} G R_{ij}^2 \quad (3.15)$$

Według tej teorii, jeżeli mieszanie wymusza ruch laminarny wody to prawdopodobieństwo kolizji cząstek opisuje następujące równanie [13]:

$$J = \frac{4}{3} (R_{ij})^3 n_i n_j G \quad (3.16)$$

w którym:

G - gradient prędkości w przepływie laminarnym, $[s^{-1}]$

R_{ij} - promień strefy oddziaływania, $[m]$

O przebiegu flokulacji stanowi transport cząstek.

3.2.1. Flokulacja w złożu filtracyjnym

Gradient prędkości w układach flokulacji wytwarzany jest poprzez mieszanie hydrauliczne w warstwie osadu zawieszonego lub w procesie przepływu przez warstwę filtracyjną, co ma miejsce w przypadku koagulacji kontaktowej w złożu adsorpcyjnym, analizowanym w niniejszej pracy.

W każdym z wyżej wymienionych układów uzdatniania wody, warunki mieszania są znane, dlatego Camp oraz Stein zaproponowali stosowanie, przy analizie systemu, ogólnego gradientu prędkości [22].

Gradient prędkości przy którym proces flokulacji będzie najskuteczniejszy można wyznaczyć w oparciu o relacje między prawdopodobieństwem kolizji cząstek i prawdopodobieństwem ich aglomeracji [13]:

$$\frac{J}{I} = \frac{R_{ij}^2 G}{3\pi D_{ij}} = 1 \quad (3.17)$$

Po przekształceniu równania (3.17) otrzymujemy zależność określającą gradient prędkości w oparciu o współczynnik wzajemnej dyfuzji cząstek „i” oraz „j” (D_{ij}) i odległość między centrami dwóch cząstek, które się ze sobą łączą czyli promienia wzajemnego oddziaływania (R_{ij}) [13]:

$$G = \frac{3\pi D_{ij}}{R_{ij}^2} \quad (3.18)$$

W praktyce przyjmuje się wartość gradientu prędkości nie mniejszą niż 10 s^{-1} .

Przy braku możliwości oszacowania geometrii układu, wartość gradientu szybkości wyznaczyć można z równania szybkości dyspersji (rozproszenia) energii podanego przez Camp'a [22]:

$$G = \sqrt{\frac{P}{\eta V}} \quad (3.19)$$

w którym:

P - moc wprowadzona do układu, [W]

$V = FH\varepsilon$ - objętość roztworu, [m^3]

η - lepkość dynamiczna roztworu, [$\text{N} \cdot \text{s}/\text{m}^2$]

F - powierzchnia przekroju złoża, [m^2]

H - wysokość złoża, [m]

ε - porowatość złoża

Rozproszenie energii w złożu filtracyjnym czy też adsorpcyjnym w procesie koagulacji kontaktowej można oszacować na podstawie wielkości strat ciśnienia i natężenia przepływu [20]:

$$P = Q(\rho_m - \rho_w)gh \quad (3.20)$$

gdzie:

$Q = F \cdot V_f$ - natężenie przepływu, [m^3/s]

V_f - liniowa prędkość filtracji, [m/s]

ρ_m - gęstość materiału filtracyjnego, [kg/m^3]

ρ_w - gęstość wody, [kg/m^3]

$g = 9,81 \text{ [m/s}^2\text{]}$, przyspieszenie ziemskie

h - strata ciśnienia, [m]

Wstawiając formułę (3.20) do równania (3.19) otrzymujemy wzór na gradient prędkości mieszania w złożu filtracyjnym [23]:

$$G = \sqrt{\frac{h(\rho_m - \rho_w)gV_f}{H\eta\varepsilon}} \quad (3.21)$$

Najbardziej znaną formułą określającą spadek ciśnienia w złożu filtracyjnym w ruchu laminarnym przy przepływie czystej wody przez czyste złożo jest równanie Kozeny [23]:

$$\frac{h}{H} = \frac{K\eta(1-\varepsilon)^2}{\rho_w g \varepsilon^3} S^2 V_f \quad (3.22)$$

w którym:

K - bezwymiarowa stała Kozeny

S – stosunek powierzchni ziarna do jego objętości (w przypadku cząstek kulistych $S = \frac{6}{d}$,

w przypadku cząstek nieregularnych $S = \frac{6}{\psi d_w}$)

d – średnica ziarna, [m]

d_w – miarodajna średnica ziaren warstwy, [m]

ψ - sferyczność ziaren

Zatem formuła na wartość gradientu prędkości mieszania w złożu filtracyjnym przyjmuje postać [2]:

$$G = \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^2} \frac{V_f}{d_w} \sqrt{\frac{\rho_m - \rho_w}{\rho_w} K} \quad (3.23)$$

gdzie K_m jest to zmodyfikowana stała Kozeny wyrażona równaniem:

$$K_m = \frac{36K}{\psi^2} \quad (3.24)$$

Dla przepływu laminarnego w zakresie prędkości $V_f = 5 - 12,5$ m/h i dla miarodajnych średnic ziaren $d_w = 0,5 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-3}$ m, stała Kozeny wynosi około 5 [24]. Przyjmując sferyczność ziaren warstwy $\psi = 0,85$, zmodyfikowana stała Kozeny ma wartość $K_m = 249,1$. Ostateczna postać równania na wartość gradientu mieszania w przepływie laminarnym przedstawia się następująco:

$$G = 15,75 \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^2} \frac{V_f}{d_w} \sqrt{\frac{\rho_m - \rho_w}{\rho_w}} \quad (3.25)$$

Przykładowo, dla warstwy węgla aktywnego o miarodajnej średnicy ziaren $d_w = 2 \cdot 10^{-3}$ m, gęstości zhydratyzowanego węgla $\rho_m = 1,3 \cdot 10^3$ kg/m³ i porowatości warstwy $\varepsilon = 0,45$, przy liniowej prędkości przepływu $V_f = 5$ m/h, gradient prędkości mieszania wynosi 16,3 s⁻¹, a przy prędkości przepływu $V_f = 12,5$ m/h, G równa się 40,65 s⁻¹.

W trakcie cyklu koagulacji kontaktowej, przy stałej prędkości przepływu, gradient prędkości mieszania rośnie, ponieważ porowatość warstwy zmniejsza się. Przyjmuje się powszechnie, że cykl koagulacji kontaktowej kończy się i warstwa jest płukana, kiedy porowatość warstwy spada do 50 % porowatości czystej warstwy [2]. Przy końcu cyklu gęstość roztworu rośnie do wartości 1020 - 1050 kg/m³.

W analizowanych powyżej przypadkach, przy liniowych prędkościach przepływu równych 5 m/h i 12,5 m/h, gradienty wzrosną odpowiednio do wartości $G = 81,5$ i 205 s^{-1} .

Proces flokulacji powinien być realizowany przy stałej wartości kryterialnej liczby Campa definiowanej jako iloczyn gradientu prędkości mieszania i czasu flokulacji. Zatem optymalne prowadzenie procesu flokulacji w warstwie porowatej wymagałoby zmiany warunków hydraulicznych w trakcie cyklu [2].

3.2.2. Flokulacja w warstwie osadu zawieszonego

W koagulacji kontaktowej, flokulacja realizowana jest podczas przepływu roztworu przez warstwę osadu zawieszonego, utworzonego z kłacek koagulantu, koloidów i zawiesin zawartych w wodzie [23]. Powstające podczas procesu aglomeraty usuwane są poza układ tylko częściowo [2]. Układ koloidalny wymaga mniejszej destabilizacji a wartość potencjału elektrokinetycznego usuwania zanieczyszczeń jest wyższa niż w procesie klasycznym [2, 25].

Proces koagulacji jest intensyfikowany na skutek wykorzystania katalizujących i sorpcyjnych właściwości osadu, dzięki czemu dawka koagulantu potrzebna do osiągnięcia odpowiednich parametrów oczyszczanej wody jest niższa w porównaniu z procesami koagulacji objętościowej [2, 10]. Zdolność osadu do sorbowania drobnych zawiesin i mikrokłacek wynika z jego znacznej powierzchni właściwej wynoszącej około 200 – 300 m²/g [2].

O efektach koagulacji kontaktowej decyduje prędkość przepływu wody oraz wysokość warstwy osadu zawieszonego. Prędkość przepływu wody przez warstwę osadu zawieszonego, powinna zawierać się w zakresie 0,7 – 1,1 mm/s [2]. Według Tesarika [26] optymalna prędkość przepływu przy koagulacji uwodnionym siarczanem glinowym wynosi 0,6 – 1,3 mm/s, jednak w praktyce, w przypadku prędkości powyżej 1 mm/s, utrzymanie stabilności warstwy osadu zawieszonego jest trudne do osiągnięcia [2].

Warunki tworzenia i niszczenia kłacek osadu charakteryzuje gradient prędkości [2]. W koagulacji kontaktowej wartości gradientów prędkości są mniejsze niż w przypadku

koagulacji objętościowej i wynoszą około kilku s^{-1} . Takie warunki prowadzenia procesu umożliwiają powstawanie dużych i luźnych kłaczków i zapewniają wysoką sprawność [27].

Średni gradient prędkości ruchu cieczy w osadzie zawieszonym jest opisany równaniem [2]:

$$G = \sqrt{\frac{CgV_f(\rho_k - \rho_w)}{(1-C)\rho_w\nu}} \quad (3.26)$$

w którym:

g – przyspieszenie ziemskie, $= 9,81 \text{ m/s}^2$

V_f – prędkość przepływu wody, $[\text{m/h}]$

C – zawartość objętościowa kłaczków, $[\text{g/m}^3]$

ν – współczynnik lepkości kinematycznej, $[\text{m}^2/\text{s}]$

ρ_w – gęstość wody, $[\text{kg/m}^3]$

ρ_k – gęstość kłaczków, $[\text{kg/m}^3]$

Można także skorzystać ze wzoru dla złoż filtracyjnych (3.23), uwzględniając parametry osadu zawieszonego [2].

W przypadku wód stosunkowo czystych, stosowanie procesu koagulacji w warstwie osadu zawieszonego nie jest zalecane, ponieważ wtedy gęstość kłaczków jest w przybliżeniu równa gęstości wody, a po wstawieniu wartości ρ_k i ρ_w do wzoru (3.26), otrzymujemy wartość gradientu prędkości równą zeru. Kiedy $G = 0$, flokulacja nie zachodzi.

Właściwości struktury osadu charakteryzuje tzw. współczynnik kohezji, który określa wzrost prędkości przepływu wody, odpowiadający zwiększeniu ekspansji o jednostkę. Osad o odpowiedniej strukturze charakteryzuje współczynnik kohezji o wartościach od 1,0 do 1,5 m/h [14].

3.3. Mechanizm procesu filtracji

Filtracja jest jednym z podstawowych procesów technologii oczyszczania wody i umożliwia usuwanie cząstek o rozmiarach $0,1 - 50 \mu\text{m}$ [16]. Usuwanie cząstek fazy stałej z wody podczas filtrowania dokonywane jest w wyniku wielu jednostkowych procesów zachodzących na powierzchni i w złożu, takich jak: cedzenie, flokulacja, sedymentacja, adsorpcja, adhezja, kohezja. Cedzenie jest procesem przebiegającym na powierzchni złoża, kiedy to zatrzymywane są cząstki o dużych rozmiarach, większe od średnicy kapilar międzyziarnowych. Usuwanie cząstek mniejszych zachodzi w wyniku flokulacji oraz

sedymantacji. Zwiększenie w złożu rozmiarów cząstek sprzyja ich zatrzymywaniu [13]. Mechanizmowi sedymantacji podlegają cząstki o rozmiarach 2 – 10 μm i gęstości 2,6 g/cm^3 , a efekt procesu określa stosunek prędkości opadania cząstki, podlegającej prawu grawitacji, do prędkości przepływu cieczy [16].

O przebiegu wszystkich procesów składających się na filtrację, decydują właściwości hydrauliczne warstwy filtracyjnej, zależne od porowatości, uziarnienia, sferyczności określonej kształtem cząstek i sposobu ich ułożenia [13, 16].

Podczas filtracji, zatrzymane zanieczyszczenia kumulują się w wewnętrznej strukturze filtra, co prowadzi do przyrostu strat ciśnienia filtracyjnego w czasie, ponad wartość początkową. Po osiągnięciu wartości dopuszczalnej filtr musi być wyłączony z eksploatacji i czyszczony.

W modelowaniu procesu filtracji wyróżnia się dwie klasy modeli. Pierwsza klasa to modele prognozy strat ciśnienia przy przepływie czystej wody przez czystą warstwę filtracyjną, np. model Kozeny opisany równaniem (3.22) lub formuła Fair – Hatcha dla złoża jednorodnego [13]:

$$h = k\mu s^2 \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \frac{H}{d^2} \frac{V_f}{g} \quad (3.27)$$

oraz dla złoża niejednorodnego:

$$h = k\mu \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} (HV_f) \left(\frac{s}{\phi}\right)^2 \sum \frac{P}{d_g^2} \quad (3.28)$$

w powyższych równaniach:

$k \approx 6$, stała filtracji

μ - lepkość kinematyczna, [m^2/s]

$s = 6 - 7,7$, czynnik kształtu

$\phi \approx 0,85$, czynnik kształtu

ε - porowatość warstwy

$g = 9,81$ [m/s^2], przyspieszenie ziemskie

d – średnica ziaren, [m]

d_g – średnica geometryczna, [m]

H – wysokość warstwy filtracyjnej, [m]

P – procentowy udział ziaren danej frakcji, [%]

V_f – liniowa prędkość filtracji, [m/s]

Druga klasa modeli, modele symulacji czasu cyklu filtracji, wywodzi się z równania bilansu masowego w elemencie objętości warstwy [28]:

$$\frac{\partial q}{\partial t} \Delta V + \varepsilon(t) \frac{\partial C}{\partial t} \Delta V = QC|_H - QC|_{H+\Delta H} \quad (3.29)$$

w powyższym bilansie:

$$\frac{\partial q}{\partial t} - \text{szybkość zmiany w ilości cząstek stałych zdeponowanych wewnątrz filtra, [g/m}^3\text{s]}$$

$\varepsilon(t)$ – średnia porowatość warstwy zmienna w czasie

$$\frac{\partial C}{\partial t} - \text{zmiana w średnim stężeniu cząstek stałych w przestrzeni porowatej w czasie, [g/m}^3\text{s]}$$

ΔV – różniczkowy element objętości, [m³]

Q – objętościowa prędkość filtracji, [m³/s]

C – stężenie zawiesiny, [g/m³]

H – wysokość warstwy filtracyjnej, [m].

Wprowadzając do równania (3.29) $\Delta V = F \cdot \Delta H$ oraz $Q = F \cdot V_f$, gdzie F jest przekrojem poprzecznym złoża, przyjmując $\Delta H \rightarrow 0$, otrzymuje się [28]:

$$-V_f \frac{\partial C}{\partial H} = \frac{\partial q}{\partial t} + \varepsilon(t) \frac{\partial C}{\partial t} \quad (3.30)$$

Wyrażenie $-V_f \frac{\partial C}{\partial H}$ określa różnicę pomiędzy masą zawiesiny dopływającej do sekcji filtra

i masą tę sekcję opuszczającą, $\frac{\partial q}{\partial t}$ opisuje szybkość zmiany masy zawiesiny wewnątrz złoża,

natomiast drugi człon prawej strony równania $\varepsilon(t) \frac{\partial C}{\partial t}$ to szybkość zmiany masy zawiesiny w roztworze wypełniającym przestrzeń międzyziarnową. Ponieważ objętość roztworu w złożu jest relatywnie mała to równanie (3.30) można uprościć do postaci, która jest najczęściej spotykana w literaturze [29, 30]:

$$-V_f \frac{\partial C}{\partial H} = \frac{\partial q}{\partial t} \quad (3.31)$$

Do rozwiązania równania (3.31) wymagana jest znajomość funkcji zmian stężenia zawiesin na głębokości złoża ($\frac{\partial C}{\partial H}$) i czynników limitujących zmianę w czasie ilości zatrzymanych w filtrze zawiesin ($\frac{\partial q}{\partial t}$).

Funkcje te omawiane są w literaturze [30].

Funkcja

$$-\frac{\partial C}{\partial H} = \lambda C \quad (3.32)$$

opiera się na założeniu, że zmiana stężenia zawiesiny, wskutek przepływu przez elementarną warstwę złoża, jest proporcjonalna do jej stężenia początkowego. W równaniu (3.32) λ jest współczynnikiem filtracji, zmiennym w czasie cyklu i zależnym od geometrii warstwy, warunków hydrodynamicznych panujących w warstwie, własności fizyczno-chemicznych wody oraz od zmiennej wartości q , czyli ilości cząstek stałych zdeponowanych wewnątrz złoża.

Wartość λ zależy od wypadkowej sił adhezji, które powodują zatrzymanie zawiesin, oraz sił hydrodynamicznych, które przeciwdziałają zatrzymaniu zawiesin. Przykładowa formuła na wartość stałej filtracji ma postać [30]:

$$\lambda = \frac{6(1-\varepsilon)\Delta r}{\varepsilon \psi d_w \Delta H} \quad (3.33)$$

w której:

Δr - wzrost średnicy ziaren warstwy na skutek odłożonej zawiesiny, zależny od czasu, [m]

ΔH – element głębokości złoża, [m]

Dla konkretnego momentu cyklu filtracji, rozkład stężenia zawiesiny na danej głębokości, opisany może być zależnością:

$$C = C_0 \exp(-\lambda H) \quad (3.34)$$

w której:

C_0 – początkowe stężenie zawiesiny, [g/m³]

Aplikacja powyższego równania limitowana jest możliwością określenia parametru Δr , który zależny jest między innymi od czasu filtracji.

Mimo licznych prób nie udało się ustalić w badaniach ogólnych równań fizykalnych, które symulowałyby rozkład w stężeniu odpływu z różnych głębokości złoża, w każdym momencie cyklu. Niemniej dla konkretnych układów oczyszczania wody powierzchniowej

opisano przebiegi uzyskanych w badaniach zależności $\frac{C}{C_0} f(H)$ dla poszczególnych czasów trwania cyklu [13, 31]:

$$C = C_0 \exp\{-(\alpha t + \beta) \ln H - 0,434(\gamma - \delta t)\} \quad (3.35)$$

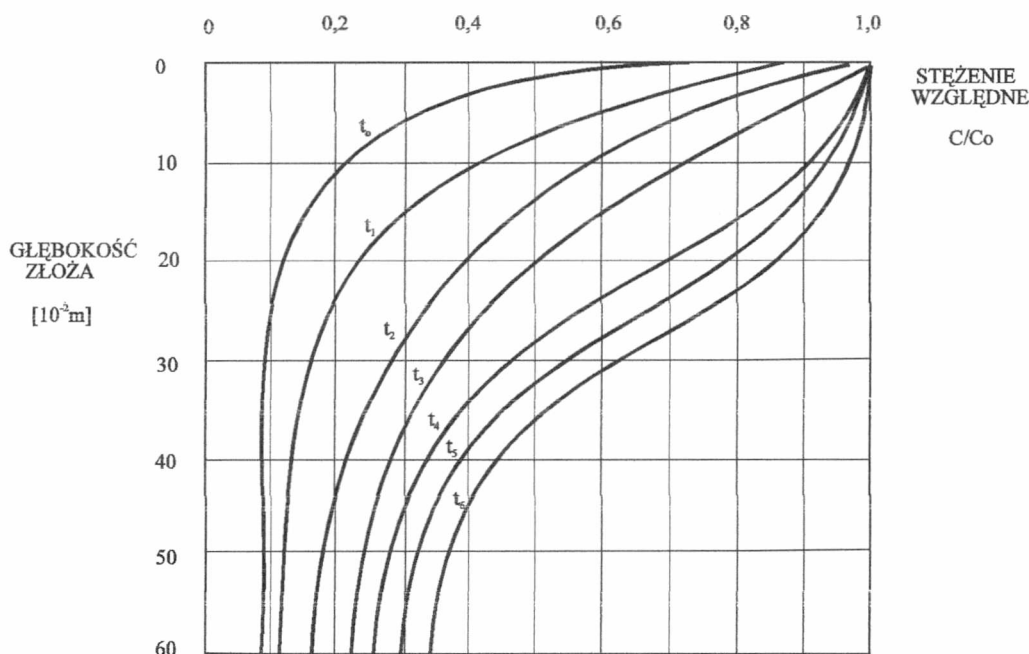
w powyższej formule:

H – wysokość warstwy filtracyjnej, [m]

t – czas trwania cyklu, [h]

$\alpha, \beta, \gamma, \delta$ – parametry empiryczne zależne od granulometrii warstwy, warunków hydrodynamicznych, jakości zawiesiny.

Rysunek 2 przedstawia przykładowy przebieg zmian w stężeniu zawiesiny w zależności od głębokości złoża dla klasycznego układu wody, przy $V_f = 4,8$ m/h i średnicy miarodajnej ziaren warstwy d_{10} równej $0,5 \cdot 10^{-3}$ m. Dla przedstawionego powyżej przypadku, kiedy warstwa filtracyjna H równa jest 0,6 m, parametry eksperymentalne $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ wynoszą odpowiednio 0,12; 0,4; 0,3; 0,24 [13].



Rysunek 2. Rozkład zawiesiny na głębokości złoża, dla różnych czasów trwania procesu filtracji

Rzeczywisty przyrost strat ciśnienia w procesie filtracji wyznaczony może być w oparciu o zmodyfikowane formy równań strat ciśnienia przy przepływie czystej wody. Podstawową trudnością w uzyskaniu dokładnej symulacji przyrostu strat jest konieczność uwzględnienia porowatości jako funkcji stopnia wypełnienia zawiesiną i jej ściśliwości.

Złożoność tego zagadnienia sprawia, że aplikacja większości proponowanych formuł staje się trudna lub wręcz niemożliwa.

Alternatywnym podejściem jest uproszczenie zagadnienia i uzależnienia przyrostu strat ciśnienia tylko od ilości materiału zatrzymanego w złożu [13]. Strata ciśnienia wyliczona byłaby wtedy z wyrażenia:

$$h_t = h_0 + \sum_{i=1}^n (h_i)_t \quad (3.36)$$

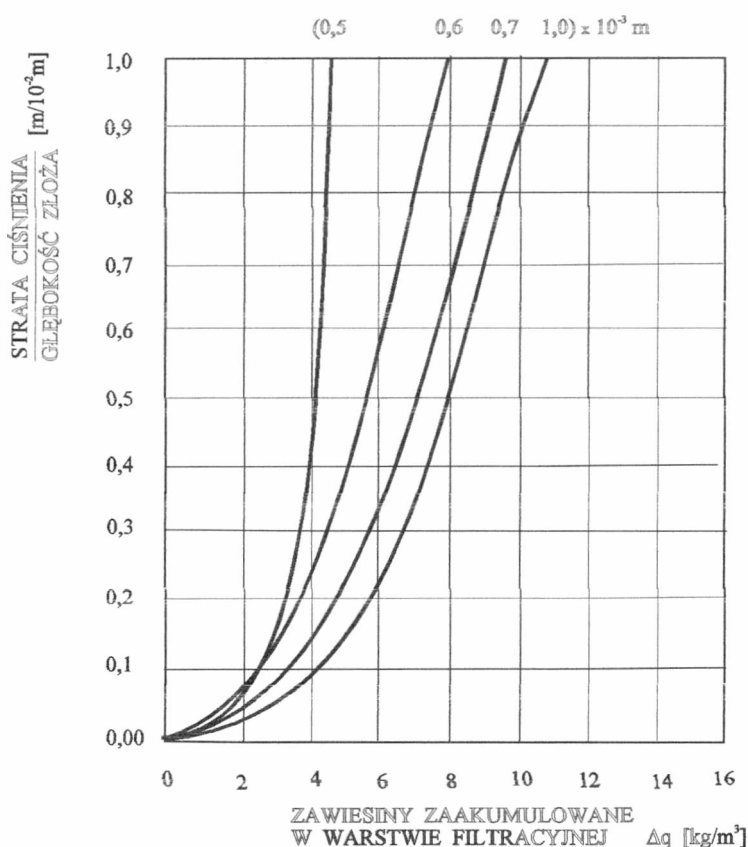
w której:

h_t – całkowita strata ciśnienia w czasie t , [m]

h_0 – całkowita, początkowa strata ciśnienia przy przepływie czystej wody [m]

$(h_i)_t$ – strata w warstwie i -tej złoża, w czasie t , [m].

Cytowane w literaturze [13, 31] badania układów oczyszczania wody powierzchniowej pozwalają na wyznaczenie zależności przyrostu strat ciśnienia od ilości zawiesiny zakumulowanej w warstwie filtracyjnej dla złożów o różnych miarodajnych średnicach ziaren. Rysunek 3 przedstawia przyrost strat ciśnienia w funkcji ilości zawiesiny zatrzymanej w warstwach o różnych średnicach miarodajnych ziaren d_{10} .



Rysunek 3. Przyrost strat ciśnienia w funkcji ilości zawiesiny zatrzymanej w warstwach o różnych średnicach miarodajnych ziaren

Forma równania dla określenia strat ciśnienia w i-tej warstwie złoża jest następująca [13]:

$$(h_i)_t = a(q_i)_t^b \quad (3.37)$$

gdzie:

$(q_i)_t$ – skumulowana ilość materiału zatrzymanego w warstwie i-tej, w czasie t, $[g/m^3]$

a, b – stałe eksperymentalne

Stałe eksperymentalne zależą od warunków hydrodynamicznych panujących w złożu i geometrii złoża. Dla układu, dla którego szacowano wartości parametrów α , β , γ , δ w formule na stężenie zawiesin w odpływie, w funkcji wysokości warstwy i czasu filtracji (3.32), parametry a i b wynoszą odpowiednio $1,42 \cdot 10^{-2}$ oraz 2,41 [13].

Postępowanie przy wyznaczaniu przyrostu strat ciśnienia w złożu filtracyjnym, przy zdefiniowanej granulometrii ziaren warstwy, przy przyjętej prędkości przepływu V_f dla określonego początkowego stężenia zawiesin w funkcji czasu trwania cyklu filtracji, z wykorzystaniem równań (3.35) i (3.37) przedstawia się następująco [13]:

- typuje się głębokości warstwy na których analizowane będą straty ciśnienia $(H_1, H_2, \dots, H_i)$,
- określa się czasy analizy od początku cyklu filtracji $(t_1, t_2, \dots, t_n)$,
- w oparciu o równanie (3.35) określa się stężenie zawiesiny w odpływie z poszczególnych warstw w poszczególnych czasach analizy procesu:

$$(C)_{t_n, H_i} = C_0 \exp\{-(\alpha t_n + \beta) \ln H_i - 0,434(\gamma - \delta t_n)\} \quad (3.38)$$

- oblicza się spadek stężenia zawiesiny w poszczególnych warstwach w każdym analizowanym przedziale czasowym:

$$(\Delta C)_{t_n, H_i} = (C_{H_{i-1}})_{t_n} - (C_{H_i})_{t_n} \quad (3.39)$$

- wyznacza się ilość zawiesiny zatrzymanej w poszczególnych warstwach w analizowanych przedziałach czasowych:

$$(\Delta q)_{t_n, H_i} = \frac{V_f (\Delta C)_{t_n, H_i}}{H_i - H_{i-1}} (t_n - t_{n-1}) \quad (3.40)$$

- oblicza się przyrost strat ciśnienia w poszczególnych warstwach w danym czasie:

$$(\Delta h)_{t_n, H_i} = a[(\Delta q)_{t_n, H_i}]^b (H_i - H_{i-1}) \quad (3.41)$$

- określa się sumaryczny przyrost strat ciśnienia w złożu filtracyjnym w analizowanych przedziałach czasowych

$$(\Delta h)_{t_n} = \sum (\Delta h)_{t_n, H_i} \quad (3.42)$$

- określa się straty przy przepływie czystej wody przez złożo (h_0) np. z równania Kozeny (3.22)

- określa się całkowite straty ciśnienia w funkcji czasu trwania cyklu

$$(h)_{t_n} = h_0 + (\Delta h)_{t_n} = f(t_n) \quad (3.43)$$

3.3.1. Filtracja bezpośrednia

Mianem filtracji bezpośredniej (nazwa pochodząca od angielskiego wyrażenia „direct filtration”) określa się proces oczyszczania wody, w którym koagulacja jest realizowana w złożach filtracyjnych. [1].

Według Minca [2] koagulant powinien być dodawany do wody, bezpośrednio przed filtrami tak, aby mogła nastąpić jego hydroliza i zmniejszenie stabilności koloidów, natomiast zobojętnienie potencjału elektrokinetycznego, natomiast aglomeracja cząstek następuje już podczas kontaktu z materiałem sorbowanym na powierzchni złoża. Umożliwia to pełne wykorzystanie właściwości katalitycznych materiału filtracyjnego. W wyniku sił adhezji i kohezji występującymi pomiędzy koloidem a cząstkami złoża i adsorpcji zanieczyszczeń na łączkach wodorotlenku metalu (np. wodorotlenku glinu, powstałym podczas hydrolizy siarczanu glinu i wprowadzonym do złoża podczas filtracji) tworzy się struktura sieciowa łączków, która wypełnia pory złoża [2].

Efektywność procesu zależy zarówno od czasu filtracji jak i od parametrów charakterystycznych dla procesu koagulacji objętościowej, to jest dawki i rodzaju koagulantu, odczynu, temperatury, rodzaju zanieczyszczeń występujących w oczyszczanej wodzie [14, 32, 33, 34].

W koagulacji realizowanej w złożu filtracyjnym, gradient prędkości ruchu cieczy jest funkcją parametrów materiału filtracyjnego tzn. jego uziarnienia, porowatości i gęstości. Podczas procesu gradient rośnie, aż do osiągnięcia wartości krytycznej, kiedy to następuje wypłukanie zanieczyszczeń ze złoża [27]. W filtracji bezpośredniej, zalecany gradient prędkości jest dużo wyższy niż w koagulacji objętościowej, powyżej 100 s^{-1} [25]. W przypadku kiedy jako koagulant stosuje się siarczan glinowy gradient powinien wynosić około 150 s^{-1} [2]. Według Parkera [2], optymalny gradient prędkości dla procesu koagulacji powierzchniowej prowadzonej tym samym koagulantem jest jeszcze większy i wynosi 219 s^{-1} .

W koagulacji powierzchniowej można wyróżnić trzy fazy procesu: wpracowanie złoża, właściwą filtrację i przebicie filtra, czyli gwałtowne pogorszenie jakości filtratu. Podczas fazy wpracowania, skład filtratu zmienia się w czasie, ulega poprawie aż do

momentu rozpoczęcia się właściwej fazy pracy filtru tj. uzyskania zamierzonych efektów oczyszczania. Jeżeli w celu intensyfikacji procesu, jako złożo filtracyjne zastosowany zostanie węgiel aktywny, to wraz z wyczerpywaniem się jego pojemności sorpcyjnej, warunki pracy stają się zbliżone do tych, jakie panują w złożu piaskowym.

W przypadku wód o relatywnie niskim poziomie zanieczyszczeń, zawierających jednak domieszki organiczne, proces ten ma wiele zalet w stosunku do konwencjonalnych metod. Koszty całkowite są dużo niższe, ponieważ taki układ uzdatniania wody pozwala na wyeliminowanie osadnika, komory szybkiego mieszania i komory wolnego mieszania. Wymagane dawki koagulantu są mniejsze, a co za tym idzie, mniejsza jest też ilość powstałego osadu pokoagulacyjnego i koszty związane z jego przeróbką [25].

Według Wagner-a i Hudson-a [35], w przypadku wód wymagających dawki siarczanu glinu powyżej 15 g/m^3 w celu uzyskania żądanych parametrów, filtracja bezpośrednia nie jest zalecanym procesem uzdatniania. Według American Water Works Association (AWWA) [36] kryteria jakim powinna podlegać woda, będąca najlepszym surowcem do uzdatniania w procesie filtracji bezpośredniej są następujące: barwa poniżej 40 gPt/m^3 , mętność mniejsza niż 5 g/m^3 , a zawartość żelaza całkowitego i manganu odpowiednio poniżej $0,3 \text{ gFe/m}^3$ i $0,05 \text{ g Mn/m}^3$. Zalecane prędkości w filtracji bezpośredniej mieszczą się w zakresie od 2,4 do 15 m/h [36].

3.4. Mechanizm procesu adsorpcji

Adsorpcja jest definiowana jako proces polegający na zmianie stężenia substancji rozpuszczonej na granicy rozdziału faz. Czynnikiem inicjującym jest hydrofobowy charakter substancji rozpuszczonych lub ich części oraz powinowactwo grup funkcyjnych substancji rozpuszczonych z grupami funkcyjnymi na granicy rozdziału faz.

Adsorpcja to integralne zjawisko wielu naturalnych procesów zachodzących w ekosystemie oraz jednostkowych procesów oczyszczania wody i ścieków, takich jak: flokulacja, chemiczne strącanie, filtracja biochemiczne utlenianie w procesie osadu czynnego.

Adsorpcja jako wydzielony proces, w układach oczyszczania wody, realizowana na węglu aktywnym, stosowana jest do usuwania specyficznych rozpuszczonych związków organicznych, które nawet w ilościach śladowych są uciążliwe dla odbiorcy wody [13]. Należą tutaj zarówno związki organiczne, które są niepodatne na konwencjonalne metody uzdatniania wód, jak i te, które powstają już w trakcie ich uzdatniania, np. na skutek wchodzenia w reakcje z chlorem lub ozonem [37].

Proces adsorpcji rozpatruje się w trzech płaszczyznach. Pierwsza dotyczy analizy warunków braku stanu dynamicznej równowagi – wpływ czynników kinetycznych. Druga płaszczyzna obejmuje analizę czynników statycznych, które wpływają na stan równowagi wyrażony izotermą adsorpcji, a trzecia opisuje dynamikę adsorpcji, którą wyrazić można zarówno równaniami kinetyki, jak i statyki adsorpcji, a także równaniami bilansu masy adsorbentu [13, 37].

3.4.1. *Kinetyka adsorpcji*

Adsorpcja z roztworów wodnych na adsorbentach porowatych w swojej istocie jest procesem dyfuzyjnym i przebiega w pięciu etapach. Pierwszy etap adsorpcji to transport adsorbowanych cząstek w pobliże powierzchni czynnej adsorbentu. Przenoszenie masy adsorbentu w kierunku powierzchni rozdziału faz, w tym etapie odbywa się w wyniku zarówno dyfuzji jak i adwekcji, która wynika bądź z warunków przepływu wody przez warstwę, kiedy proces realizowany jest na złożu sorpcyjnym, bądź też z warunków mieszania w przypadku prowadzenia procesu w układzie porcjowym [13]. Dyfuzja to jednokierunkowy transport cząstek substancji sorbowanej od stężenia wyższego do niższego. Zjawisko jest wynikiem działania sił osmotycznych na cząstki rozpuszczone w kierunku zmniejszenia ich ciśnienia osmotycznego [17, 24]. W procesie konwekcji ilość przenoszanej masy adsorbentu jest proporcjonalna do stężenia adsorbentu i prędkości ruchu strumienia [13, 37]. Następny element transportu to dyfuzja w warstwie granicznej (filmie granicznym) bezpośrednio przylegającej do cząstek adsorbentu. Etap trzeci to dyfuzja w kapilarach ziaren sorbentu, która rozpoczyna się wtedy, gdy droga swobodnego poruszania się cząstek adsorbentu staje się mniejsza od promienia kapilary ziarna węgla aktywnego [13, 37]. W etapie czwartym tzw. etapie dyfuzji powierzchniowej, cząstki adsorbentu przemieszczają się po wewnętrznej powierzchni cząstek adsorbentu. Kończącym etapem procesu jest właściwa adsorpcja, czyli lokalizacja sorbowanych cząstek na aktywnych miejscach wewnętrznej powierzchni cząstek adsorbentu [32, 33]. Szybkość adsorpcji zależy od szybkości z jaką cząsteczka adsorbentu osiągnie miejsce aktywne [1], ale każdy z pięciu etapów może być czynnikiem limitującym przebieg procesu i ma swój opis matematyczny [37, 38].

Substancja sorbowana może być utrzymywana na powierzchni sorbenta przez siły Van der Waalsa, siły elektrostatyczne, interakcje dipol – dipol czy też wiązania wodorowe [25].

3.4.2. Statyka adsorpcji

W określonym układzie, adsorpcja trwa tak długo, aż stężenie adsorbentu w roztworze znajdzie się w równowadze dynamicznej z jego koncentracją na wewnętrznej powierzchni sorbentu. W stanie równowagi dynamicznej istnieje określony rozdział substancji sorbowanej między fazą roztworu i fazą adsorbentu, który opisany jest tzw. izotermą adsorpcji [37, 39]. Wyrażenie to opisuje ilość substancji zaadsorbowanej w jednostce masy adsorbentu, w funkcji jej stężenia, pozostającego w roztworze w stanie równowagi i w stałej temperaturze [16, 37, 39]:

$$x = f(C)_T \quad (3.44)$$

gdzie:

x – ilość zaadsorbowana w jednostce masy adsorbentu, [g/kg]

C – stężenie adsorbentu, pozostającego w roztworze w stanie równowagi, [g/m³]

T – temperatura, [°C]

Spośród bardzo wielu ogłoszonych teorii adsorpcji, do najbardziej interesujących, ze względu na ich praktyczne zastosowanie w technologii wody, należy teoria monowarstwowej adsorpcji Langumira, teoria wielowarstwowej adsorpcji BET, teoria objętościowego zapelniania mikroporów Dubinina-Raduszkiewicza i teoria Freundlicha [13, 37, 40, 41, 42, 43].

3.4.2.1. Teoria Langumira

Teoria monowarstwowej adsorpcji Langumira zakłada, że przy całkowitym pokryciu powierzchni adsorbentu, liczba cząstek, która zostają zaadsorbowane nie może być większa od liczby miejsc aktywnych [13, 37, 41], centra adsorpcyjne powierzchni adsorbentu są jednorodne pod względem energetycznym oraz że nie istnieją żadne oddziaływania między zaadsorbowanymi cząsteczkami [40]. Matematyczny opis tej teorii opiera się na założeniu, że warstwa zaadsorbowana pozostaje w równowadze dynamicznej ze stężeniem w roztworze [37, 40, 41]:

$$x = \frac{x_m b C_R}{1 + b C_R} \quad (3.45)$$

gdzie:

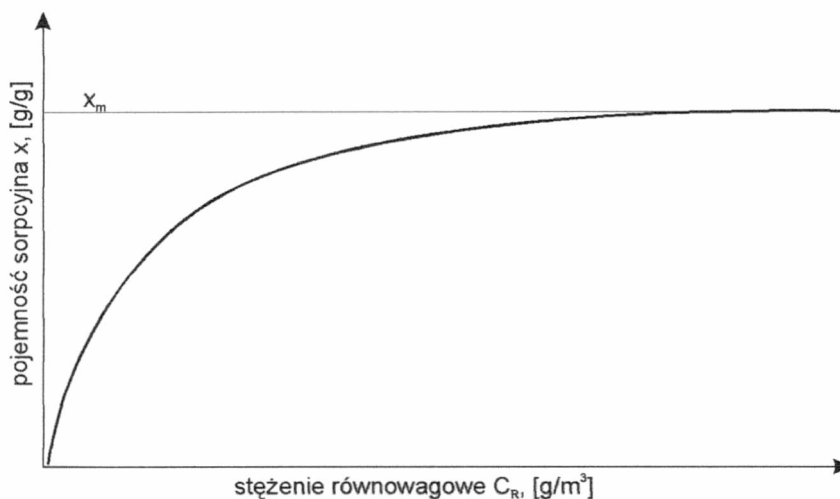
x – ilość zaadsorbowana w monowarstwie, [g/kg]

x_m – pojemność monowarstwy, [g/kg]

b – parametr izotermy adsorpcji Langmuira, [m^3/g]

C_R – równowagowe stężenie adsorbentu, [g/m^3].

Na rysunku 4 przedstawiono typowy przebieg izotermy adsorpcji Langmuira.



Rysunek 4. Typowy przebieg izotermy adsorpcji według teorii Langmuira.

3.4.2.2. Teoria adsorpcji wielowarstwowej Brunauera, Emmetta i Tellera

Według teorii Brunauera, Emmetta i Tellera (BET) [40, 41, 43, 44], cząstki trafiające na zajęte miejsca powierzchni adsorbentu nie opuszczają jej lecz tworzą kompleksy adsorpcyjne. Teoria zakłada [40, 41, 43, 44], że na płaskiej powierzchni materiału sorpcyjnego znajdują się jednorodne centra adsorpcyjne a każda warstwa zaadsorbowana, z osobna odpowiada koncepcji Langmuira – adsorpcja zachodzi bez wzajemnego oddziaływania cząsteczek adsorbentu. Kolejne założenie w teorii adsorpcji wielowarstwowej są takie, że energia adsorpcji w warstwie pierwszej jest stała, w następnej równa jest energii kondensacji, a wielkość powierzchni dostępnej dla n -tej warstwy jest równa stopniowi pokrycia $n-1$ warstwy.

Matematycznym obrazem teorii Brunauera, Emmetta i Tellera (BET) jest równanie izotermy adsorpcji w postaci [13, 37, 40]:

$$x = \frac{x_m e^{\frac{C}{C_o}}}{\left(1 - \frac{C}{C_o}\right) \left(1 + (e-1) \frac{C}{C_o}\right)} \quad (3.46)$$

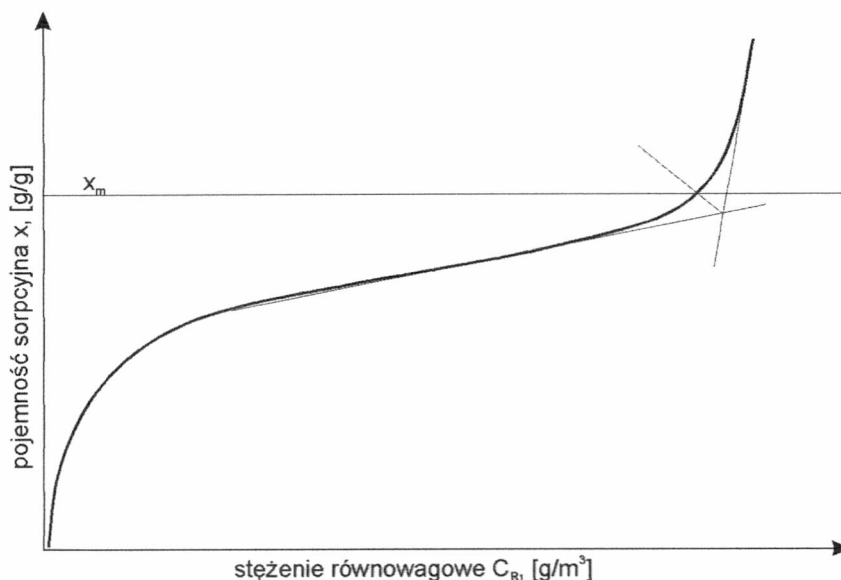
gdzie:

x_m - pojemność monowarstwy, [g/kg]

e – stała równania BET

C_0 – początkowe stężenie adsorbentu, $[\text{g}/\text{m}^3]$.

Na rysunku 5 przedstawiono typowy przebieg izotermy według teorii adsorpcji wielowarstwowej Brunauera, Emmetta i Tellera.



Rysunek 5. Typowy przebieg izotermy adsorpcji według teorii BET

3.4.2.3. Teoria objętościowego zapełniania mikroporów

Teoria objętościowego zapełniania mikroporów, oparta na prawach termodynamiki, opisuje przebieg adsorpcji zachodzącej w najdrobniejszych porach substancji porowatych [45]. Opracowana przez Dubinina i jego współpracowników: Zawierinę i Raduszkiewicza, została następnie rozwinięta przez Berenyiego w oparciu o potencjałową teorię adsorpcji Polaniego [46].

Opis adsorpcji w mikroporach [13, 27, 42] zakłada, że w całym obszarze mikroporów (pory o rozmiarach porównywalnych z wielkością cząstek adsorbowanych) występują pola adsorpcyjne wytworzone przez ciało stałe, a ograniczenie przestrzeni adsorpcyjnej spowodowane jest tym, że kolejne, adsorbujące się w mikroporach cząsteczki nie tworzą warstw adsorpcyjnych. Adsorpcja w mikroporach charakteryzuje się objętościowym zapełnianiem przestrzeni adsorpcyjnej, dlatego podstawowym parametrem charakteryzującym adsorbent mikroporowaty jest objętość mikroporów a nie ich powierzchnia. Teoria objętościowego zapełniania mikroporów prowadzi do równania izotermy adsorpcji w postaci [37]:

$$x = \frac{V_k}{V_m} \exp \left[- \left(\frac{R \cdot T}{\alpha \cdot E_o} \right)^2 \cdot \ln^2 \frac{C_0}{C} \right] \quad (3.47)$$

gdzie:

V_k – objętość przestrzeni adsorpcyjnej, [m³/g]

V_m – objętość molowa adsorbentu, [m³]

E_o – energia adsorpcji adsorbentu standardowego, [J]

R – stała gazowa, [KJ/molK]

T – temperatura, [K]

α – współczynnik podobieństwa energii adsorpcji

3.4.2.4. Teoria Freundlicha

W teorii Freundlicha liczba zaadsorbowanych cząsteczek przy całkowitym pokryciu powierzchni adsorbentu nie może być większa od liczby miejsc aktywnych. Powstała warstwa izoluje działanie sił adsorpcyjnych i uniemożliwia powstanie kolejnych warstw.

W przeciwieństwie do pozostałych, omówionych pokrótce w pracy, teorii adsorpcji, równanie Freundlicha nie wywodzi się z koncepcji teoretycznych ale oparte jest na doświadczeniach, pozwala jednak na dobry opis procesu, zwłaszcza jeżeli dotyczy adsorpcji z naturalnych roztworów wodnych. Równanie ma postać [1, 13, 37, 39]:

$$x = K \cdot C^{\frac{1}{n}} \quad (3.48)$$

gdzie:

K, n – stałe eksperymentalne

3.4.3. Dynamika adsorpcji

Dynamika adsorpcji zajmuje się opisem czasowo-przestrzennego rozkładu adsorbentu w złożu adsorpcyjnym w dowolnym czasie trwania procesu i dowolnym przekroju kolumny adsorpcyjnej. Równania bilansu masowego adsorbentu, izoterm adsorpcji i kinetyki adsorpcji stanowią ogólny matematyczny model dynamiki adsorpcji [13, 37, 42].

Do określenia czasu pracy kolumny sorpcyjnej można zastosować np. równanie Zuchowskiego, Zabiezińskiego, Tichonowa [42]:

$$t = \frac{x_m \rho_m}{V_f C_0} \left\{ H - \frac{V_f}{k_e} \left[\frac{1}{w} \ln \left(\frac{C_0}{C} - 1 \right) + \ln \frac{C_0}{C} - 1 \right] \right\} \quad (3.49)$$

w powyższych równaniach:

H – wysokość warstwy adsorbentu, [m]

w – stosunek stężenia początkowego do stężenia adsorbentu w strumieniu, równoważny
połowie granicznej wielkości adsorpcji

Model uwzględniający wszystkie mechanizmy adsorpcji realizowanej w układzie przepływowym składa się układu następujących równań [37, 47]:

- równania rozkładu stężenia w wewnętrznej strukturze ziaren adsorbentu

$$\varepsilon_z \left(\frac{\partial C_i}{\partial t} \right)_L + \rho_w \left(\frac{\partial x}{\partial t} \right)_L = \varepsilon_z D_e \frac{\partial^2 C_i}{\partial L^2} + \rho_w D_p \frac{\partial^2 x}{\partial L^2} \quad (3.50)$$

- równania bilansu masy adsorbentu w całym układzie

$$\frac{\Delta C_e}{\Delta t} = - \frac{24(1-\varepsilon)}{\varepsilon d_w^2} [\varepsilon D_e \Delta C_i + \rho_w D_p \Delta x] \quad (3.51)$$

- równania izotermy adsorpcji opisujące stan dynamicznej równowagi procesu np. izotermy typu Langmuira, opisanej równaniem (3.45).

W formułach (3.50) i (3.51):

C_i – stężenie adsorbentu w wewnętrznej strukturze adsorbentu, [g/m³]

C_e – stężenie adsorbentu w roztworze, [g/m³]

ε_z – porowatość ziaren adsorbentu

ε – porowatość warstwy

L – głębokość wnikania adsorbentu, [m]

D_e – współczynnik dyfuzji porowej, [m²/s]

D_p – współczynnik dyfuzji powierzchniowej, [m²/s]

x – ilość zaadsorbowana na jednostkę wagi adsorbentu, [g/kg]

d_w – miarodajna średnica ziaren adsorbentu, [m]

ρ_w – gęstość adsorbentu, [kg/m³]

Rozwiązanie równania rozkładu stężenia adsorbentu w wewnętrznej strukturze adsorbentu (3.49) wymaga przyjęcia odpowiednich warunków początkowych i brzegowych, wprowadzenia pojęcia równoważnego współczynnika dyfuzji D_r [m²/s], definiowanego równaniem:

$$D_r = \varepsilon_z D_e + \rho_w D_p \frac{dx}{dC_i} \quad (3.52)$$

oraz założenia stężeniowej niezależności D_r dla układu adsorpcyjnego opisanego nieliniową izotermą adsorpcji. Wprowadzenie tego ostatniego założenia implikuje fakt stężeniowej zależności współczynnika dyfuzji powierzchniowej (D_p). Za miarodajne równanie określające współczynnik D_p można przyjąć to, które zaproponował Neretnieks [13, 48]:

$$D_p = f(D_m; \frac{x}{x_0}) \quad (3.53)$$

gdzie:

$$x_0 = f(C_0)$$

D_m – współczynnik dyfuzji molekularnej, [m^2/s], definiowanej równaniem Stokesa – Einsteina (3.54) [13, 49]:

$$D_m = \frac{K_B T}{3\pi\eta d_a} \quad (3.54)$$

lub Wilke – Changa (3.54) [13, 50]:

$$D_m = 7,4 \cdot 10^{-12} \frac{(A_s M_r)^{0,5} T}{\eta V_m^{0,6}} \quad (3.55)$$

w powyższych równaniach:

$K_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$, [J/K] – stała Boltzmana

T – temperatura, [K]

d_a – średnica cząstki adsorbentu, [m]

η – współczynnik lepkości dynamicznej ośrodka, [$N \cdot s/m^2$]

A_s – parametr asocjacji, dla roztworu wodnego = 2,6

M_r – masa cząsteczkowa rozpuszczalnika, [g]

V_m – objętość molowa adsorbentu, [m^3]

Rozpatrując równanie (3.53) można zauważyć, że wzrost wielkości x powoduje wzrost współczynnika D_p z jednoczesnym zmniejszeniem się wartości pochodnej dx/dC_i dla izoterm wypukłej. W sytuacji odwrotnej zmniejszenie x powoduje zmniejszenie D_p przy jednoczesnym zwiększeniu pochodnej dx/dC_i . W warunkach ekstremalnych możliwe jest, że przy przeciwnych zmianach parametru D_p i pochodnej dx/dC_i iloczyn ich będzie wartością stałą [13, 48].

Biorąc pod uwagę powyższe założenia i dywagacje można rozwiązać równanie (3.50), a po uwzględnieniu tego rozwiązania w równaniu bilansowym (3.51), otrzymuje się formułę na wartość stężenia w odpływie z warstwy (C_e) przy czasie kontaktu t z warstwą:

$$C_e = C_0 \left\{ 1 - \frac{24(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \Omega D_r \left[0,5 - \frac{d_w \sin \frac{2\gamma}{d_w}}{4\gamma - 2 \sin 2\gamma} \exp(-\gamma^2 F_0) \right] \right\} t \quad (3.56)$$

gdzie:

Ω - współczynnik modyfikujący D_r w zależności od zakresu analizowanych stężeń równowagowych [13, 37]

F_0 – kryterialna liczba Fouriera, określająca podobieństwo układów, w których zachodzi nieustalony przepływ masy na drodze dyfuzji, definiowana równaniem [13, 37]:

$$F_0 = \frac{\Omega D_r t}{(0,5 d_w)^2} \quad (3.57)$$

γ - parametr równania wyznaczony metodą prób i błędów z zależności [13, 37]:

$$\gamma \operatorname{ctg} \gamma = - \frac{k_e d_w}{2 \Omega D_r} \quad (3.58)$$

w której:

k_e - współczynnik zewnętrznego przenoszenia masy adsorbentu, wyrażony formułą [51, 52]:

$$k_e = 2 D_m \left\{ d_w \left[\left(\frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} \right)^{\frac{1}{3}} - 1 \right] \right\}^{-1} \quad (3.59)$$

w której D_m jest współczynnikiem dyfuzji molekularnej cząstek adsorbentu, [m^2/s].

Procedura postępowania dla wyznaczenia wymaganego czasu kontaktu z warstwą t do uzyskania w odpływie z kolumny założonego stężenia C_{ez} przy określonej geometrii warstwy (H , d_w , ρ_w , ε , ε_z), znanych parametrach izotermy adsorpcji Langmuira (x_m , b), określonym współczynnikiem dyfuzji molekularnej (D_m), liniowej prędkości przepływu V_f i przyjętej tolerancji obliczenia stężenia odpływu (ε_{ADS}) przedstawia się następująco [13]:

- wyznacza się wartość równowaznego współczynnika dyfuzji przy uwzględnieniu definicji współczynników dyfuzji powierzchniowej (D_p) i porowej (D_e) z równania:

$$D_r = D_m \left(0,02 + 0,196 \rho_w \frac{x_m b}{1 + b C_0} \right) \quad (3.60)$$

- określa się wartość współczynnika k_e z formuły (3.59)

- określa się zakresy stężeń równowagowych, w których izoterma opisana jest równaniem linii prostej:

- zakres pierwszy $C_i \in (0, C_p')$

$$C_p' = \frac{C_0}{4 + 3b C_0} \quad (3.61)$$

- zakres drugi $C_i \in (C_p'; C_p'')$

$$C_p'' = \frac{C_0(12 + 13bC_0)}{16 + 24bC_0 + 7b^2C_0^2} \quad (3.62)$$

- zakres trzeci $C_i \in (C_p''; C_p''')$

$$C_p''' = \frac{C_0(8 + 9bC_0)}{8 + 10bC_0 + b^2C_0^2} \quad (3.63)$$

- zakres czwarty $C_i \in (C_p'''; C_0)$

- następnie wyznacza się współczynniki modyfikujące parametr D_r w poszczególnych zakresach stężeń z równań:

- dla zakresu pierwszego

$$\Omega_1 = (\varepsilon_z + \rho_w x_m b)^{-1} \quad (3.64)$$

- dla zakresu drugiego

$$\Omega_2 = 4(1 + bC_0)^2 [4\varepsilon_z(1 + bC_0)^2 + \rho_w x_m b(2 + bC_0)^2]^{-1} \quad (3.65)$$

- dla zakresu trzeciego

$$\Omega_3 = (4 + 5bC_0)^2 [\varepsilon_z(4 + 5bC_0)^2 + \rho_w x_m b(4 + bC_0)^2]^{-1} \quad (3.66)$$

- dla zakresu czwartego

$$\Omega_4 = (1 + bC_0)^2 [\varepsilon_z(1 + bC_0)^2 + \rho_w x_m b]^{-1} \quad (3.67)$$

- wyznacza się wartość parametru γ metodą prób z równania (3.58) dla różnych Ω

- zakłada się czas kontaktu z węglem w reaktorze t_1 oraz wartość Δt , o którą w razie potrzeby koryguje się wartości t_1

$$t_2 = t_1 \pm \Delta t \quad (3.68)$$

- oblicza się wartość stężenia adsorbentu w wewnętrznej strukturze adsorbentu po czasie kontaktu t_1 z równania [37]:

$$C_i = C_0 \left\{ 0,5 - \frac{d_w \sin \frac{2\gamma}{d_w}}{4\gamma - 2 \sin \gamma} \exp(-\gamma^2 F_0) \right\} \quad (3.69)$$

przyjmując w pierwszym przybliżeniu do wyznaczenia F_0 oraz γ wartość Ω z pierwszego przedziału stężeń równowagowych

- sprawdza się w jakim zakresie stężeń znajduje się wyznaczona wartość C_i i jeżeli jest w innym niż założono, to do obliczeń C_i w drugim kroku przyjmuje się Ω z przedziału stężeń wyznaczonych w kroku pierwszym

- procedurę sprawdzającą prowadzi się aż do momentu uzyskania zgodności przedziału stężeń równowagowych, w którym znajduje się wyznaczone C_i z przyjętą dla tego zakresu wartością Ω

- oblicza się stężenie odpływu z warstwy po czasie kontaktu t z równania [37]:

$$C_e = C_0 - \frac{24(1-\varepsilon)}{\pi d_w^2} \Omega D_r C_i t \quad (3.70)$$

- porównuje się wartość C_e z założonym stężeniem w odpływie C_{ez}

- jeżeli $|C_e - C_{ez}| > \varepsilon_{ADS}$ i $C_e > C_{ez}$ to należy przyjąć nową wartość czasu $t_2 = t_1 + \Delta t$ i powtórzyć procedurę szacowania wartości C_i
- jeżeli $|C_e - C_{ez}| > \varepsilon_{ADS}$ i $C_e < C_{ez}$ to należy przyjąć nową wartość czasu $t_2 = t_1 - \Delta t$ i powtórzyć procedurę szacowania wartości C_i
- jeżeli $|C_e - C_{ez}| < \varepsilon_{ADS}$ to znaczy, że przyjęta została odpowiednia wartość czasu kontaktu t

- w następnym kroku wylicza się wysokości frontu adsorpcji h_a [13]:

$$h_a = V_f t \quad (3.71)$$

- po wyliczeniu wysokości frontu sorpcji, oblicza się czas pracy reaktora o wysokości h_a z równania [13]:

$$t_e^{h_a} = \frac{h_a x_m b C_e (1-\varepsilon) \rho_w}{V_f (1 + b C_e) (C_0 - C_e) \varepsilon} \quad (3.72)$$

- określa się czas pracy kolumny adsorpcyjnej o wysokości H do momentu uzyskania w odpływie stężenia C_e [13]:

$$t_e^H = t_e^{h_a} \frac{H}{h_a} \quad (3.73)$$

Analityczne wyznaczenie współczynnika dyfuzji molekularnej, którego znajomość limituje możliwość aplikacji wyżej przedstawionej metody, wymaga dokładnego zidentyfikowania rozmiarów cząstek adsorbentu. Przy dużej różnorodności składu i budowy cząstek adsorbentu w wodzie po różnych procesach technologicznych oczyszczania, występuje zjawisko konkurencyjności w adsorpcji oraz efekt niepełnego wykorzystania pojemności sorpcyjnej węgla aktywnego na skutek blokowania dostępu do struktury porów cząstkom mniejszym przez większe. Ponieważ nie jest możliwa pełna identyfikacja cząstek adsorbentu, oraz nie jest możliwe uwzględnienie sumy różnorodnych oddziaływań w układach uzdatniania wody, analizuje się jedynie adsorpcję fizyczną posługując się sumarycznym oznaczeniem stężenia adsorbentu takim jak ogólny węgiel organiczny (OWO). Podobnie przy

analizie dynamiki i kinetyki adsorpcji operuje się pojęciem zastępczego współczynnika dyfuzji molekularnej, który w sposób uśredniony opisuje właściwości sorpcyjne układu [13, 37]. Zastępczy współczynnik dyfuzji molekularnej [m^2/s] przedstawia równanie [37]:

$$D_{mz} = \frac{7,23 \cdot 10^9 K_B T}{\eta \left(\gamma_z \frac{x_m}{C_0} \right)^{\delta_z} + 77} \quad (3.74)$$

w którym:

K_B – stała Boltzmana, $= 1,38 \cdot 10^{-23}$, [J/K]

T – temperatura, [K]

C_0 – początkowe stężenie adsorbentu mierzone jako stężenie ogólnego węgla organicznego, [g C/ m^3]

η – współczynnik lepkości dynamicznej ośrodka, [$\text{N} \cdot \text{s}/\text{m}^2$]

γ_z , δ_z – parametry eksperymentalne, zależne od rodzaju oczyszczanej wody i stosowanego adsorbentu, $\gamma_z = 0,9 - 1,2$, $\delta_z = 2,5 - 2,7$

Dla wody powierzchniowej po procesie koagulacji, wartość zastępczego współczynnika dyfuzji molekularnej waha się w granicach $D = 5,8 - 6,0 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ [37].

4. WŁASNOŚCI WĘGLA AKTYWNEGO I OSADÓW POKOAGULACYJNYCH

4.1. Otrzymywanie węgla aktywnych

Każde ciało stałe jest potencjalnym adsorbentem, jednak najlepszymi adsorbentami są ciała porowate, które charakteryzują się bardzo dużym rozwinięciem powierzchni właściwej. Wynika to z faktu, że adsorpcja jako zjawisko powierzchniowe jest proporcjonalna do pola powierzchni adsorbentu dostępnego dla adsorpcji [16, 37, 53].

Zdolność adsorbowania się danej substancji na powierzchni adsorbentu określają dwa prawa. Pierwsze z nich, sformułowane przez Lundeliusa, głosi, że adsorpcja danej substancji z roztworu zwiększa się przy malejącej rozpuszczalności adsorbentu. W myśl drugiego z praw, zwanego zasadą Traubea, adsorpcja substancji organicznych z roztworów wodnych wzrasta ze wzrostem długości łańcucha danego związku. [54]. Wielkość adsorbowanej cząstki ma także istotne znaczenie dla szybkości przebiegu procesu. Prędkość adsorpcji jest mniejsza w przypadku dużych cząstek, których czas dyfuzji do cząstek adsorbentu jest wolniejszy. Adsorpcja jest największa dla cząstek obojętnych i najmniejsza dla cząstek zjonizowanych [14, 54].

Obecnie znanych jest bardzo wiele adsorbentów o różnym charakterze chemicznym i różnej strukturze geometrycznej powierzchni [16]. W przeprowadzonej pracy badawczej, proces adsorpcji prowadzono z zastosowaniem, najpowszechniejszego adsorbentu w technologii wody i ścieków, węgla aktywnego [6, 25, 55, 56].

Węgiel aktywny jako produkt końcowy o odpowiednich właściwościach sorpcyjnych powstaje najczęściej w procesie dwustopniowym i otrzymywany jest np. z półkoku torfowego węgla drzewnego, węgla brunatnego lub kamiennego. Pierwszy etap otrzymywania węgla aktywnych tzw. karbonizacja, należy do procesów termicznej obróbki paliw i prowadzony jest najczęściej w temperaturze 500 - 900°C, w obecności gazów pirolitycznych lub w przepływie gazów obojętnych (argon, azot). W tych warunkach materiał węglowy nabiera wytrzymałości mechanicznej i wzbogaca się w pierwiastek C w wyniku wydzielania lotnych substancji. Na skutek przejścia węgla w stan plastyczny, ich pierwotna struktura porowata ulega zniszczeniu, a powstaje nowy, rozgałęziony system porów [43]. Na rodzaj powstającego podczas karbonizacji układu kapilarnego wpływa zarówno pierwotna budowa węgla (zawartość tlenu w organicznej substancji węgla, skład i ilość substancji mineralnej)

jak i warunki prowadzenia karbonizacji (końcowa temperatura procesu, czas jego trwania, prędkość wzrostu temperatury itp.) [41, 43, 57].

Drugi etap procesu, nazywany aktywacją, ma na celu rozwinięcie struktury porowatej to znaczy poszerzenie rozmiarów i wzrost objętości porów materiału węglowego po procesie karbonizacji. Aktywacja dzieli się na chemiczną i fizyczną. Aktywacja chemiczna polega na aktywacji karbonizatu czynnikami aktywującymi (chlorki cynku, chlorki potasu, siarczki potasu, kwasy fosforowe i siarkowe, wodorotlenki magnezu i wapnia) lub na karbonizacji z dodatkiem czynników aktywnych. Aktywacja fizykochemiczna jest to inaczej obróbka gazami utleniającymi (para wodna, dwutlenek węgla, tlen) w podwyższonych temperaturach [43, 57].

4.2. Struktura węgla aktywnych

Podstawową jednostką strukturalną węgla aktywnego są grafitopodobne mikrokrystality, wykazujące znaczne podobieństwo do struktury czystego grafitu. Mikrokrystality na ogół posiadają średnice w granicach 1 - 10 nm i są zazwyczaj zbudowane z kilku warstw. Budowa ich jednak wykazuje pewne odstępstwa od budowy kryształów grafitu. Odległości międzywarstwowe węgla aktywnego wahają się w granicach 0,34 - 0,35 nm i nie są tak regularne i jednakowe jak w graficie, gdzie sześciokątne pierścienie odległe są od siebie o dokładnie 0,325 nm. Zasadniczą różnicą między strukturą węgla aktywnego i grafitu jest również wielkość kryształów i ich wzajemna orientacja.

Węgłe aktywne, które wykazują chaotyczne wzajemne ułożenie mikrokrystalitów i mają silne wiązania poprzeczne, charakteryzują się stosunkowo małą gęstością rzeczywistą, dobrze rozwiniętą strukturą porowatą i znaczną twardością. Węgłe o kryształach zorientowanych w sposób zbliżony do równoległego mają strukturę porowatą słabo rozwiniętą, są stosunkowo miękkie a gęstość ich jest dość duża [41, 43].

Bardzo istotną cechą węgla aktywnego jest jego struktura kapilarna. Porami węgla nazywane są wolne przestrzenie w szkielecie węglowym, charakteryzujące się niezwykle dużą powierzchnią ścianek, która przekracza powierzchnię zewnętrzną ziaren węgla aktywnego o kilka rzędów wielkości. Przeciętna wartość powierzchni wynosi od 500 do 2000 m²/g [41, 42, 43, 55].

Kształt i wielkość porów są bardzo zróżnicowane, od otwartych kanalików o przekrojach cylindrycznych, graniastosłupowych czy nieregularnych, aż po szczeliny

o równoległych lub nierównoległych ściankach. Przekroje i kształty porów mogą ulegać zmianom wzdłuż ich długości [42, 43].

Najczęściej stosowanym kryterium klasyfikacji porów węgla aktywnych jest ich wielkość. Według IUPAC [41, 58] klasyfikacja ta jest następująca:

- makropory: promień efektywny większy od 50 nm;
- mezopory : promień efektywny w zakresie od około 2 do 50 nm;
- mikropory : promień efektywny mniejszy od 2 nm.

Makropory są porami o największych wymiarach. Według Dubinina [59] ich promień efektywny jest większy od 100 - 200 nm, a powierzchnia wynosi zwykle 0,5-2 m²/g i jest pomijalnie mała w porównaniu z całkowitą powierzchnią właściwą adsorbentu. Objętości makroporów mieszczą się w granicach 0,2 - 0,8 cm³/g. W procesie adsorpcji makropory nie odgrywają istotnej roli, spełniają jedynie funkcje arterii transportowych udostępniających wnętrze ziaren dla cząstek adsorbentu. Makropory nie są praktycznie zapełniane objętościowo adsorbentem zgodnie z mechanizmem kondensacji kapilarnej, tak, więc brak jest także zjawiska histerezy sorpcji. Adsorpcja w makroporach zachodzi poprzez rozbudowę kolejnych warstw adsorpcyjnych [43, 59].

Promień krzywizny mezoporów, nazywanych także porami przejściowymi, przy założeniu ich cylindrycznego kształtu zawarty jest w przedziale od około 1,5 - 1,6 do 100 - 200 nm. Powierzchnia właściwa mezoporów wynosi około 20 - 70 m²/g a objętość od 0,002 do 0,1 cm³/g, jednak w przypadku węgla aktywnych charakteryzujących się szczególnym rozwinięciem mezoporów powierzchnia może wynieść nawet do 400 m²/g a objętość do 0,7cm³/g. Ten rodzaj porów ma znaczący udział w procesie sorpcji, ale podobnie jak i makropory odgrywa rolę głównych arterii transportowych dla adsorbentu. Obecność mezoporów umożliwia adsorpcję z roztworów substancji organicznych o stosunkowo dużych cząsteczkach np. barwników. Pary i gazy adsorbują się w mezoporach zgodnie z mechanizmem kondensacji kapilarnej [40, 41, 59].

Mikropory są porami o najmniejszych wymiarach, a ich wielkość jest porównywalna z wielkościami adsorbowanych cząstek [43]. Według Dubinina [59] objętość mikroporów zawarta jest w granicach 0,2 – 0,6 cm³/g, powierzchnia wynosi około 1000-3000 m²/g, a promień efektywny jest mniejszy od 1,5-1,6 nm. Powierzchnia ich ścianek stanowi większą część całkowitej powierzchni węgla aktywnego. Dubinin dokonał także podziału mikroporów na ultramikropory o promieniach mniejszych od 0,6 - 0,7 nm i supermikropory o promieniach

zawartych w granicach od 0,6 - 0,7 do 1,5 - 1,6 nm. W procesie adsorpcji z fazy gazowej mikropory podlegają mechanizmowi objętościowego zapełniania [40, 59].

Badania sorpcyjne przeprowadzone na węglach aktywnych wykazały, że mikropory posiadają właściwości sit molekularnych. Efekt sita molekularnego polega na selektywnej adsorpcji adsorbatów o małych rozmiarach cząstek. Chłonność sorpcyjna węgla wyrażona jako objętość ciekłego sorbatu odpowiadająca jego ilości zaadsorbowanej na 1 g węgla przy ciśnieniu względnym $p/p_0 = 1$, nie jest wielkością stałą, ale zależy od wymiarów cząstek adsorbowanego związku [60]. Mikropory odgrywają zasadniczą rolę w procesie adsorpcji [41 - 43].

Istnieje bardzo wiele teorii na temat połączenia między sobą różnych rodzajów porów. Jedne koncepcje dowodzą, że na powierzchni ziaren znajdują się tylko makropory, w głębi odchodzą od nich mezopory, a od nich mikropory, według innych wszystkie rodzaje porów mają niezależne wyloty na zewnętrznej powierzchni węgla [43].

Jednak o skuteczności i przydatności węgla aktywnego w procesie usuwania danego związku decyduje nie tylko pojemność sorpcyjna, wielkość i rozkład porów czy wielkość jego powierzchni właściwej, ale także chemiczna natura powierzchni danego sorbentu, wielkość i rodzaj uziarnienia a także jego wytrzymałość na ścieranie i kruszenie. Charakter chemiczny powierzchni węgla decyduje o rodzaju oddziaływań między adsorbentem a adsorbatem i uwarunkowany jest rodzajem i ilością grup funkcyjnych. Sposób produkcji węgla aktywnego, użyty materiał wyjściowy, sposób aktywacji, to tylko niektóre z elementów wpływających na charakter chemiczny danego adsorbentu [41, 43].

4.3. Metody badania struktury porowatej węgla i osadów

Do pomiaru struktury węgla i osadów stosuje się wiele metod badawczych takich jak porozymetria rtęciowa (makropory i mezopory), metody adsorpcyjne i densymetryczne (mikropory), rentgenografia i mikroskopia elektronowa (makro -, mezo- i mikropory) [40, 43].

Metody adsorpcyjne (analiza izoterm adsorpcji i desorpcji par i gazów) pozwalają na dokładne poznanie struktury kapilarnej badanych adsorbentów. Do najczęściej stosowanych aparatur adsorpcyjnych należą wagi McBaina-Bakra, mikrobiuretki cieczowe i manostaty sorpcyjne [43, 45].

Wielkość adsorpcji gazów i par na ciałach stałych wyznacza się metodami dynamicznymi lub statycznymi. Metody dynamiczne polegają na przepuszczeniu przez

warstwę adsorbentu strumienia gazu obojętnego, zwanego gazem nośnym (np. azotu), z odpowiednią ilością adsorbowanego gazu lub pary i pomiarze stopniowego wzrostu stężenia tego gazu za warstwą adsorbentu po tzw. przebicciu, czyli pojawieniu się gazu za warstwą adsorbentu. W metodach statycznych, adsorbent umieszcza się w atmosferze gazu lub pary i po ustaleniu równowagi mierzy się ciśnienie oraz ilość pochłoniętego adsorbentu. Metody te mają zastosowanie podczas badania adsorpcji indywidualnych gazów i par w aparatach próżniowych, w których adsorbent został uprzednio poddany ogrzewaniu w wysokiej próżni w celu uwolnienia jego powierzchni z zaadsorbowanych substancji [45].

Wagi Mc Baina - Bakra z kwarcowymi sprężynami, umożliwiają prowadzenie pomiarów struktury porowatej materiałów sorpcyjnych w wielu próbach jednocześnie. W przypadku tej metody, termostatowania wymaga jedynie przestrzeń w której znajduje się adsorbent [43, 45]. Dość powszechnie wykorzystywane są mikrobiuretki cieczowe, szczególnie przydatne w badaniach własności węgla kamiennych względem par substancji posiadających określoną prężność pary nasyconej w temperaturach zbliżonych do temperatury pokojowej. Dzięki tej metodzie, w zależności od rodzaju zastosowanego urządzenia pomiarowego, można wyznaczyć izoterm adsorpcji pary wodnej i metanolu, których pary nie działają na smary próżniowe lub izoterm adsorpcji i desorpcji par substancji polarnych i niepolarnych [43]. Rozległe zastosowanie ma także aparat działający na zasadzie monostatu, który umożliwia wyznaczenie izoterm adsorpcji i desorpcji różnych gazów i par w określonych temperaturach, a także określenie kinetyki adsorpcji adsorbatów w szerokim zakresie ciśnień. Zasada pomiaru polega na wyznaczeniu punktów izoterm pod założonym ciśnieniem. Pomiar objętości i powierzchni makroporów i części mezoporów, poprzez wtłaczanie rtęci do wnętrza struktury porowatej przy stopniowym wzroście ciśnienia, umożliwia porozymetria rtęciowa. W tej metodzie, podobnie jak i w metodach sorpcyjnych, wykorzystywane jest zjawisko kapilarności [43, 57].

W oparciu o równanie Kelvina, według metody Pierce'a, zmodyfikowanej przez Orra i Dallavalla, przy założeniu szczelinowego modelu porów, można obliczyć rozkład objętości i powierzchni mezoporów, korzystając z gałęzi desorpcji izoterm benzenu przy względnym ciśnieniu p/p_0 w zakresie od 0,96 do 0,175 [45]. Równanie Kelvina pozwala na wyliczenie całkowitej objętości i powierzchni mezoporów, a także rozkładu ich objętości w funkcji promienia [44].

Przy założeniu szczelinowego kształtu mezoporów, równanie Kelvina przyjmuje następującą postać [46]:

$$d_k = - \frac{2V_{mol}\sigma \cos \varphi}{RT \ln \frac{p}{p_o}} \quad (4.1)$$

gdzie:

d_k - kelwinowski promień poru, [m]

V_{mol} - objętość molowa ciekłego adsorbentu w temperaturze T, [m³]

σ - napięcie powierzchniowe adsorbentu w temperaturze T,

φ - graniczny kąt zwilżania ścianek porów ciekłym adsorbentem, [°]

R - stała gazowa, [kJ/mol K]

T - temperatura bezwzględna, [K]

p_o - ciśnienie pary nasyconej nad płaską powierzchnią ciekłego adsorbentu, [mm Hg]

p - ciśnienie pary nasyconej nad wklęsłym meniskiem ciekłego adsorbentu, [mm Hg]

Na każdym kolejnym etapie desorpcji następuje wyparowanie ciekłego adsorbentu z poszczególnych porów. Objętość porów szczelinowych, opróżnianych na n-tym etapie przedstawia zależność [45]:

$$\Delta V_n^x = \left(\Delta V_n - \Delta l_n \sum_{i=1}^{i=n-1} \frac{2\Delta V_i}{d_{k,i}} \right) \frac{d_n}{d_{k,i}} \quad (4.2)$$

w której:

ΔV_n^x - objętość porów opróżniających się na n-tym etapie desorpcji, [cm³/g]

Δl - zmiana grubości warstwy adsorpcyjnej na n-tym etapie desorpcji, [m], opisana równaniem [59]:

$$\Delta l = l_{n-1} - l_n \quad (4.3)$$

gdzie:

l_{n-1}, l_n - średnia grubość warstwy adsorpcyjnej w kapilarach po n-tym etapie desorpcji, [m]

Grubość warstwy adsorpcyjnej l wyznaczana jest na podstawie izotermy adsorpcji par danego adsorbentu na adsorbencie standardowym, którym może być na przykład sadza Elftex 120.

d_n - średnia efektywna szerokość porów, opróżnianych na n-tym etapie procesu, [m] [59]:

$$d_n = d_{k,n} + 2l_n \quad (4.4)$$

gdzie:

$d_{k,n}$ - średnia kelwinowska szerokość porów opróżnianych na n-tym etapie desorpcji, równa średniej szerokości przestrzeni zawartych między warstewkami adsorpcyjnymi w tych porach, [m]

l_n - średnia grubość warstwy adsorpcyjnej pozostającej na ściankach porów,
po wyparowaniu skondensowanego adsorbentu na n -tym etapie desorpcji, [m].

Efektywne szerokości porów d są większe od ich szerokości kelwinowskich d_k o grubości warstwy adsorpcyjnej l [59]:

$$d = d_k + 2l \quad (4.5)$$

Powierzchnia warstwy adsorpcyjnej w kapilarach, opróżniana na n -tym etapie desorpcji jest równa [59]:

$$S = \sum_{i=1}^{i=n-1} \frac{2\Delta V_i}{d_{k,i}} \quad (4.6)$$

Wielkość powierzchni porów, opróżnianych na n -tym etapie desorpcji można wyrazić wzorem:

$$\Delta S_n^x = \frac{2\Delta V_n^x}{d_n} \quad (4.7)$$

W przypadku kiedy izoterma desorpcji składa się z n kolejnych etapów i obejmuje zakres ciśnień względnych odpowiadający całemu obszarowi kondensacji kapilarnej, wówczas całkowita objętość mezoporów wynosi [45]:

$$V_{mez} = \sum_{i=1}^{i=n} \Delta V_i^x \quad (4.8)$$

Całkowitą powierzchnię mezoporów można wyrazić w takim przypadku następującym równaniem [45]:

$$S_{mez} = \sum_{i=1}^{i=n} \Delta S_i^x = \sum \frac{2\Delta V_i^x}{d_i} \quad (4.9)$$

Adsorpcja w mikroporach charakteryzuje się objętościowym zapelnianiem przestrzeni adsorpcyjnej. Objętość i powierzchnię mikroporów dostępnych dla danego adsorbentu oblicza się z równania Dubinina [59]:

$$\log V = \log V_0 - D \left(\log \frac{p_0}{p} \right)^2 \quad (4.10)$$

w którym:

V_0 – graniczna objętość przestrzeni adsorpcyjnej, równa całkowitej objętości mikroporów,
[cm³/g]

$$D = \frac{0,4343BT^2}{\beta^2} \quad (4.11)$$

$$B = 2,0303^2 kR^2 \quad (4.12)$$

R – stała gazowa, [kJ/mol K]

k – parametr wyrażający funkcję podziału objętości porów według wymiarów,

β - współczynnik charakteryzujący adsorbat, równy w przybliżeniu [59]:

$$\beta = \frac{V_{mol}}{V_{mol_o}} \quad (4.13)$$

gdzie:

V_{mol} - objętość molowa adsorbentu zastosowanego w procesie adsorpcji, [cm³/mol]

V_{mol_o} - objętość molowa odnosząca się do adsorbentu przyjętego jako standardowy, [cm³/mol]

Powierzchnię węgla czy osadów można także obliczyć w oparciu o teorię adsorpcji wielowarstwowej Brunauera, Emmetta i Tellera (BET), korzystając ze wzoru [45]:

$$S_{BET} = \frac{6,023 \cdot 10^{23} a_m \sigma}{10^{18}} \quad (4.14)$$

gdzie:

S_{BET} - powierzchnia adsorbentu, [m²/g]

σ - powierzchnia zajmowana przez pojedynczą cząsteczkę adsorbentu na powierzchni adsorbentu, [nm²],

$6,023 \cdot 10^{23}$ - liczba cząsteczek w jednym molu, liczba Avogadra

10^{18} - przelicznik z nm² na m²

a_m - liczba milimoli adsorbentu potrzebna do pokrycia powierzchni adsorbentu warstwą monomolekularną, [mmol/g], która może być wyliczona w oparciu o równanie izoterm adsorpcji BET z fazy gazowej:

$$a = \frac{a_m e \frac{P}{P_o}}{\left(1 - \frac{P}{P_o}\right) \left(1 + (e-1) \frac{P}{P_o}\right)} \quad (4.15)$$

w którym:

a - ilość zaadsorbowanego adsorbentu pod ciśnieniem p, [mmol/g]

p_o , p - ciśnienie pary nasyconej nad płaską powierzchnią cieczy i ciśnienie równowagowe

odpowiadające ilości zaadsorbowanego adsorbentu (a) w warunkach pomiaru, [mm Hg]

e - stała związana z różnicą pomiędzy ciepłem adsorpcji pierwszej warstwy i ciepłem kondensacji.

4.4. Lepkość osadów pokoagulacyjnych

W procesach oczyszczania wody powstają określone ilości osadów, zawierających usunięte z wody zanieczyszczenia, które można traktować jako mieszaninę cząstek stałych i wody osadowej. Należą tutaj osady pokoagulacyjne, osady wodorotlenku żelazowego wytrącone z wód podziemnych lub infiltracyjnych, osady powstające podczas strąceniowych metod oczyszczania wody czy osady wydzielone z popłuczyn [61]. Podczas koagulacji w złożu także powstaje osad, który kumuluje się w warstwie filtracyjnej i jest usuwany po załadunku podczas płukania filtrów.

Osady pokoagulacyjne można zaliczyć do bardzo złożonego układu dyspersyjnego spójnego o quasi-jednorodnej strukturze kłaczkowej [62]. W ich skład wchodzi zarówno drobne cząstki węgla aktywnego czy kwarcu, w zależności od rodzaju stosowanej technologii oczyszczania wody, które dzięki dość dużej twardości mają kształty izometryczne, jak i powstałe podczas flokulacji nietrwałe kłaczkowate, które podczas przepływu zmieniają swoją wielkość i kształt. Ilość, skład i właściwości osadów zależą od objętości i składu oczyszczonej wody, dawki i rodzaju koagulantu oraz sposobu eksploatacji urządzeń do koagulacji, sedymentacji i filtracji [61, 63].

Stężenie fazy stałej w osadach jest niewielkie, a o ich jednostkowej objętości decyduje uwodnienie, które w przypadku osadów pochodzących z płukania filtrów kontaktowych, zmienia się w zakresie od 99.0 % do 99.95 % [61].

W układach koagulacji kontaktowej w złożu filtracyjnym (np. w złożu węgla aktywnego), podczas trwania procesu następuje zmiana lepkości wygenerowanego i zakumulowanego w złożu osadu. Zmiana właściwości reologicznych osadu wpływa w zasadniczy sposób na jego zdolności sorpcyjne wobec występujących w uzdatnianej wodzie rozpuszczonych zanieczyszczeń oraz na dyfuzyjność cząstek tych zanieczyszczeń a przez to i na efektywność ich usuwania na węglu aktywnym.

4.4.1. Istota reologii

Reologia jest młodą nauką matematyczno-fizyczną, która zajmuje się badaniem procesów ruchu jednych cząstek lub cząstek tworzących dane ciało, względem drugich.

Zadaniem reologii jest określenie równania, nazywanego reologicznym równaniem stanu, wiążącego naprężenia z odkształceniami i ich pochodnymi względem czasu, za pomocą wielkości stałych [63, 64, 65]. Różne reakcje ciał na przyłożone siły, uniemożliwiają

teoretyczne wyprowadzenie równania stanu. W lepkościomierzach mamy do czynienia z ustalonym przepływem laminarnym, który jest prostym ścinaniem ze stałą prędkością odkształcania, dlatego reologiczne równanie stanu najczęściej upraszcza się do postaci wiążącej naprężenie styczne τ i prędkość ścinania dv/dr [64, 65, 66]. Poznanie procesów, w których zachodzą odkształcenia lub przepływy materii pod wpływem sił zewnętrznych, opiera się na teorii modelowej i badaniach eksperymentalnych.

4.4.1.1. Charakterystyka cieczy niutonskich i nieniutonowskich

Ciecz niutonska jest jednorodna, nieściśliwa, izotropowa i odkształca się w sposób ciągły pod wpływem przyłożonej siły. Lepkość jest jej reologiczną własnością, spowodowaną niedostateczną płynnością, która przejawia się w powstawaniu sił oporu przeciw ruchom wewnętrznym cząstek. Podstawowym równaniem przepływu cieczy lepkich jest formuła podana przez Newtona i określająca naprężenie styczne [63, 64]:

$$\tau = \eta \frac{dv}{dr} \quad (4.16)$$

gdzie:

τ - naprężenie styczne, $[N/m^2]$

η - dynamiczny współczynnik lepkości, $[N \cdot s / m^2]$

dv/dr - gradient prędkości (prędkość ścinania), $[s^{-1}]$

Zgodnie z równaniem (4.16), zależność pomiędzy τ i dv/dr jest liniowa. Proste otrzymane dla różnych cieczy przechodzą przez początek układu współrzędnych pod określonym kątem nachylenia, który jest wprost proporcjonalny do lepkości [63, 64].

Wiele różnych roztworów i związków wielkocząsteczkowych nie stosuje się do prostej, niutonskiej zależności opisanej równaniem (4.16) z jedną stałą. Zachowanie takich cieczy opisuje nieliniowe równanie przepływu (4.17), które określa naprężenie styczne τ w funkcji gradientu prędkości $f(dv/dr)$ a jego interpretacją graficzną jest krzywa płynięcia [63].

$$\tau = f\left(\frac{dv}{dr}\right) \quad (4.17)$$

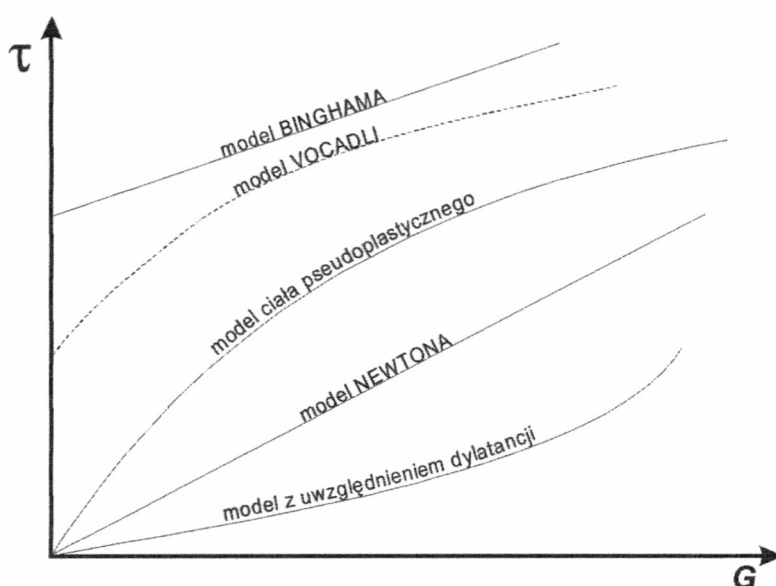
Ciecze nieniutonowskie można podzielić na sprężystolepkie, które wykazują częściowy powrót sprężysty odkształcenia po usunięciu naprężeń stycznych i na ciecze nie wykazujące własności sprężystolepkich. W drugiej grupie cieczy nieniutonowskich wyróżnia się tak zwane ciecze reostabilne inaczej lepkie, których własności reologiczne nie zmieniają

się w czasie i cieczy reologicznie niestabilne, których własności reologiczne zmieniają się w czasie a szybkość ścinania jest funkcją naprężenia stycznego oraz jego czasu trwania, lub funkcją czasu jaki upływa pomiędzy kolejnymi okresami siły ścinającej [63 - 65].

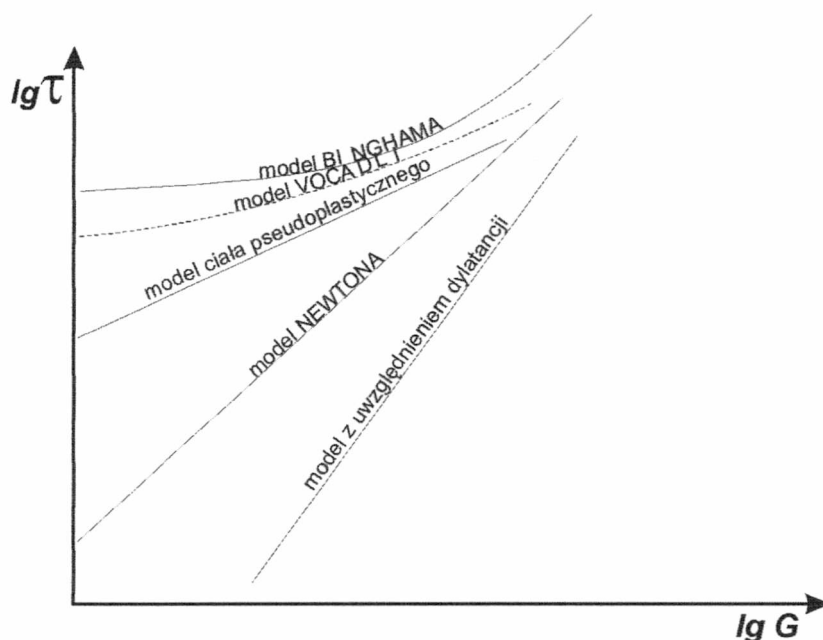
4.4.1.2. Podstawowe modele reologiczne

Klasyfikacja cieczy nieniutonowskich jest trudna. Jedną z metod interpretacji własności reologicznych jest zastosowanie modeli reologicznych, które na podstawie przeprowadzonych doświadczeń pozwalają na określenie parametrów osadów oraz umożliwiają dokonanie pewnych uogólnień. W wyborze określonej metody należy kierować się kształtem otrzymanej z badań krzywej płynięcia, wykreślonej w układzie kartezjańskim bądź logarytmicznym. Podstawowe modele reologiczne przedstawiono na rysunkach 6 i 7.

Osady pokoagulacyjne powstają z naturalnej zawiesiny występującej w uzdatnianej wodzie i wytworzonej podczas procesu, która w warunkach stagnacji ulega sedymentacji i zagęszczeniu pod wpływem siły grawitacji. Cechą takich osadów jest ich struktura charakteryzująca się zdolnością do wiązania wody i przypadkową orientacją cząstek. Struktura w osadach pojawia się poniżej uwodnienia, nazywanego uwodnieniem krytycznym. Osady o uwodnieniu mniejszym niż uwodnienie krytyczne należą do cieczy nieniutonowskich, a do ich opisu stosuje się model Bingham. Wszystkie osady których uwodnienie jest większe od uwodnienia krytycznego są cieczami niutonowskimi, płyną przy dowolnie małych naprężeniach stycznych i dają się opisać modelem Newtona.



Rysunek 6. Krzywe płynięcia według różnych modeli reologicznych w układzie kartezjańskim.



Rysunek 7. Krzywe płynięcia według różnych modeli reologicznych w układzie logarytmicznym.

Równanie reologiczne osadów pokoagulacyjnych, nazywanych cieczami binghamowskimi, ma postać [61, 63 - 65]:

$$\tau - \tau_o = \eta_{pl} \cdot \left(\frac{dv}{dr} \right) \quad (4.18)$$

gdzie:

τ - naprężenie styczne, [N/m²]

τ_o - granica plastyczności, granica płynięcia, [N/m²]

Przepływ występuje gdy wartość τ jest większa od τ_o natomiast, gdy τ jest mniejsze od τ_o , osad odkształca się jak ciało stałe i płynięcie nie następuje.

5. SFORMUŁOWANIE MATEMATYCZNEGO MODELU PROCESU KOAGULACJI KONTAKTOWEJ W WARSTWIE WĘGLA AKTYWNEGO

Czynnikiem limitującym możliwość prowadzenia procesu koagulacji kontaktowej w złożu filtracyjnym jest zawartość zawieszin, która łącznie z zawieszinami pokoagulacyjnymi nie powinna przekraczać 150 g/m^3 [1]. Wobec powyższego, metodę koagulacji kontaktowej można stosować dla wód o podwyższonej barwie i małej mętności. Cykle filtracji są znacznie krótsze w porównaniu z cyklami konwencjonalnych filtrów, nie powinny być jednak krótsze niż 6 godzin. Zalecana prędkość filtracji nie powinna przekraczać 6 m/h . Stosowane są wyższe niż w złożach konwencjonalnych warstwy filtracyjne, na ogół $2 - 2,5 \text{ m}$. Średnice miarodajne piasku powinny mieścić się w zakresie $d_{10} = 0,55 - 0,65 \text{ mm}$ a WR definiowany jako d_{80}/d_{10} nie powinien być większy niż $2,5$ [1].

W zaproponowanym do opisu procesu koagulacji – adsorpcji w warstwie węgla aktywnego modelu efektywności adsorpcji, dla założonej geometrii złoża i zdolności adsorpcyjnej osadu pokoagulacyjnego, wykorzystano równanie pierwszego prawa Ficka dyfuzji w stanie ustalonym [38, 67, 68].

Proces filtracji opisano wykorzystując równanie bilansu masowego w elemencie objętości warstwy [28] oraz formułę na wartość stałej filtracji [30].

$$\frac{\partial q}{\partial t} \Delta V + \varepsilon(t) \frac{\partial C}{\partial t} \Delta V = QC|_H - QC|_{H+\Delta H} \quad (5.1)$$

w powyższym bilansie:

$\frac{\partial q}{\partial t}$ - szybkość zmiany w ilości cząstek stałych zdeponowanych wewnątrz filtra, $[\text{g/m}^3\text{s}]$

$\varepsilon(t)$ – średnia porowatość warstwy zmienna w czasie

$\frac{\partial C}{\partial t}$ - zmiana w średnim stężeniu cząstek stałych w przestrzeni porowatej w czasie, $[\text{g/m}^3\text{s}]$

ΔV – różniczkowy element objętości, $[\text{m}^3]$

Q – objętościowa prędkość filtracji, $[\text{m}^3/\text{s}]$

C – stężenie zawiesziny, $[\text{g/m}^3]$

H – wysokość warstwy filtracyjnej, $[\text{m}]$.

Definiując $\Delta V = F \cdot \Delta H$, gdzie F jest przekrojem poprzecznym złoża oraz uwzględniając, że $Q = F \cdot V_f$, gdzie V_f jest liniową prędkością przepływu oraz przyjmując $\Delta H \rightarrow 0$, uzyskuje się [28]:

$$-V_f \frac{\partial C}{\partial H} = \frac{\partial q}{\partial t} + \varepsilon(t) \frac{\partial C}{\partial t} \quad (5.2)$$

gdzie:

$-V_f \frac{\partial C}{\partial H}$ - różnica pomiędzy masą zawiesiny dopływającej do sekcji filtra i masą tę sekcję opuszczającą,

$\frac{\partial q}{\partial t}$ - szybkość zmiany masy zawiesiny wewnątrz złoża,

$\varepsilon(t) \frac{\partial C}{\partial t}$ - szybkość zmiany masy zawiesiny w roztworze wypełniającym przestrzeń międzyziarnową

Ze względu na relatywnie małą objętość roztworu w złożu, równanie (5.2) można uprościć do postaci:

$$-V_f \frac{\partial C}{\partial H} = \frac{\partial q}{\partial t} \quad (5.3)$$

Powyższa postać równania (5.3) jest najpowszechniej spotykana w literaturze [29, 30].

Do rozwiązania formuły (5.3) wymagana jest znajomość funkcji zmian stężenia zawiesin na głębokości złoża $\frac{\partial C}{\partial H}$. Podobnie wymagana jest znajomość czynników limitujących zmianę w

czasie ilości zatrzymanych w filtrze zawiesin $\frac{\partial q}{\partial t}$. Funkcje te omawiane są w literaturze [30].

Funkcja

$$-\frac{\partial C}{\partial H} = \lambda C \quad (5.4)$$

opiera się na założeniu, że zmiana stężenia zawiesiny wskutek przepływu przez elementarną warstwę złoża jest proporcjonalna do jej stężenia początkowego. Parametr λ - współczynnik filtracji zmienny w czasie cyklu, zdefiniowano szczegółowo w rozdziale 3.3.

Do analizy procesu wykorzystano formułę na wartość stałej filtracji w następującej postaci [30]:

$$\lambda = \frac{6(1 - \varepsilon)\Delta r}{\varepsilon \psi d_w \Delta H} \quad (5.5)$$

w której:

Δr - wzrost średnicy ziaren warstwy na skutek odłożonej zawiesiny, zależny od czasu [m],

ΔH - element głębokości złoża [m],

ε - porowatość warstwy,

ψ - sferyczność ziaren warstwy,

d_w - miarodajna średnica ziaren warstwy [m].

Wyjściowa postać równania filtracji (5.3) po uwzględnieniu definicji stałej filtracji λ (5.5) oraz funkcyjnej zależności zmiany stężenia na głębokości od stężenia początkowego i stałej filtracji (5.4) przekształcona została do postaci:

$$V_f \frac{6(1-\varepsilon) \Delta r}{\varepsilon \psi d_w \cdot \Delta H} C = \frac{dq}{dt} \quad (5.6)$$

Wartość Δr (wzrost średnicy ziarna warstwy na skutek odkładania się zawiesiny) zmienia się od 0 na początku cyklu do wartości równej części „z” promienia kapilary międzyziarnowej.

Po rozdzieleniu zmiennych i scałkowaniu w granicach od $t = 0$ do $t = t_c$, gdzie t_c jest czasem cyklu filtracji, oraz od $q = C_0$ do $q = q_{\max}$, gdzie $q_{\max}$ jest maksymalną pojemnością złoża na zawiesinę w przeliczeniu na jednostkę objętości przestrzeni międzyziarnowej, oraz po uwzględnieniu formuły na wartość promienia kapilary międzyziarnowej

$$r_c = \frac{\varepsilon d_w}{6(1-\varepsilon)} \quad (5.7)$$

otrzymano:

$$t_c = \frac{z \psi H}{V_f} \ln \frac{q_{\max}}{C_0} \quad (5.8)$$

Stężenie zawiesiny dopływającej do filtru (C_{os}^p) wyznaczyć można z zależności [28]:

$$C_{os}^p = C_z + k D_k + 0.25 B + N \quad (5.9)$$

w której:

C_z – stężenie zawiesiny w wodzie surowej, [g/m³]

k – współczynnik zależny od rodzaju koagulantu i stopnia jego zanieczyszczenia, przyjmowany dla oczyszczonego siarczanu glinu na poziomie 0,55

D_k – dawka koagulantu, [g/m³]

B – barwa wody [g Pt/m³]

N – ilość nierozpuszczalnych związków w koagulancie [g/m³]

Ponieważ koagulację kontaktową stosuje się dla wód pozbawionych mętności to $C_z \approx 0$, oraz przyjmując, że $N = 0$, otrzymuje się:

$$C_{os}^p = 0.55 D_k + 0.25 B \quad (5.10)$$

Przyjmując, że mechanizm filtracji można analizować przez pewne analogie z procesem zagęszczania, w którym kłaczkki zderzając się ze sobą wyciskają ze swoich struktur wodę, a jednocześnie hydraulika przepływu przez warstwę powoduje kompresję osadu, przyjęto, że początkowe stężenie osadu pokoagulacyjnego (C_{os}^p) zwiększa się w złożu do poziomu podobnego jak w osadzie zagęszczonym na końcu cyklu. To końcowe stężenie zawiesiny pokoagulacyjnej jest miernikiem pojemności złoża na zawiesinę (q_{max}).

Przy wyznaczonym początkowym (u_p) i końcowym uwodnieniu osadu (u_k) w złożu, pojemność złoża na zawiesinę wynosi:

$$q_{max} = C_{os}^p \frac{100 - u_k}{100 - u_p} \quad (5.11)$$

Wykorzystując zależność (5.11) w równaniu (5.8) uzyskuje się następującą postać formuły na długość cyklu filtracji:

$$t_c = \frac{z\psi H}{V_f} \ln \frac{100 - u_k}{100 - u_p} \quad (5.12)$$

Do opisu procesu adsorpcji w warstwie węgla aktywnego wykorzystano również pierwsze prawo Ficka dyfuzji ustalonej. Wyjściowa postać równania Ficka przedstawia się następująco:

$$\frac{dm}{dt} = -D_m F \frac{dC}{dr} \quad (5.13)$$

gdzie:

m – masa adsorbentu, [g]

t – czas procesu, [h]

r – droga dyfuzji, [m]

F – przekrój strumienia dyfuzji, [m²]

C – stężenie adsorbentu, [g/m³]

D_m – współczynnik dyfuzji molekularnej adsorbentu, [m²/s]

Równanie (5.13) dla elementu kolumny sorpcyjnej o wysokości równej h i promieniu kapilary międzyziarnowej r_c przekształcone zostało do postaci:

$$\frac{d}{dt}(C_e - C_f) \pi r^2 h = -2D_m \pi r h \frac{dC}{dr} \quad (5.14)$$

$$-\frac{d}{dt}(C_e - C_f) \int_{r_a}^{r_a+r_c} \frac{r}{2} dr = D_m \int_{C_f}^{C_e} dC \quad (5.15)$$

$$-\frac{d}{dt}(C_e - C_f) \left[\frac{(r_a + r_c)^2}{4} - \frac{r_a^2}{4} \right] = D_m (C_e - C_f) \quad (5.16)$$

oraz

$$-\frac{d}{dt}(C_e - C_f) = \frac{4D_m}{r_c(2r_a + r_c)} (C_e - C_f) \quad (5.17)$$

w powyższych formułach:

r_a – promień cząstki adsorbentu, [m]

C_e – stężenie w odpływie z reaktora, [g/m³]

C_f – stężenie adsorbentu w filmie granicznym, [g/m³]

Przy założeniu, że stężenie w filmie granicznym jest stałe ($C_f = \text{constans}$) równanie (5.17) przyjmuje postać:

$$\frac{dC_e}{dt} = -\frac{4D_m}{r_c(d_w + r_c)} (C_e - C_f) \quad (5.18)$$

gdzie:

d_w - miarodajna średnica cząstek adsorbentu, [m].

Wprowadzając podstawienia:

$$C_e = C_0 - C_a \quad (5.19)$$

$$\delta = \frac{C_a}{C_R} \quad (5.20)$$

w których:

C_0 , C_a i C_R - stężenia odpowiednio: początkowe, zaadsorbowane i równowagowe, [g/m³]

uzyskano następującą postać równania (5.18)

$$\frac{d}{dt}(C_0 - \delta C_R) = -\frac{4D_m}{r_c(d_w + r_c)} (C_0 - \delta C_R - C_f) \quad (5.21)$$

$$-C_R \frac{d\delta}{dt} = -C_R \frac{4D_m}{r_c(d_w + r_c)} \left(\frac{C_0}{C_R} - \delta - \frac{C_f}{C_R} \right) \quad (5.22)$$

Przy założeniu, że desorpcja zachodzi w nieistotnie małym stopniu ($C_f \ll C_R$) równanie (5.22) uproszczone zostało do postaci

$$\frac{d\delta}{dt} = \frac{4D_m}{r_c(d_w + r_c)} \left(\frac{C_0}{C_R} - \delta \right) \quad (5.23)$$

oraz

$$\frac{C_R}{C_0} \frac{d\delta}{dt} = \frac{4D_m}{r_c(d_w + r_c)} \frac{C_R}{C_0} \left(\frac{C_0}{C_R} - \delta \right) \quad (5.24)$$

$$\frac{C_R}{C_0} \frac{d\delta}{dt} = \frac{4D_m}{r_c(d_w + r_c)} \left(1 - \frac{C_R}{C_0} \delta\right) \quad (5.25)$$

Po rozdzieleniu zmiennych i scałkowaniu:

$$\int \frac{\frac{C_R}{C_0} d\delta}{\left(1 - \frac{C_R}{C_0} \delta\right)} = \int \frac{4D_m dt}{r_c(d_w + r_c)} \quad (5.26)$$

otrzymano:

$$-\ln\left(1 - \frac{C_R}{C_0} \delta\right) = \frac{4D_m}{r_c(d_w + r_c)} t \quad (5.27)$$

Zatem czas dyfuzji (t_D) konieczny do uzyskania w odpływie z reaktora wartości C_e opisuje zależność:

$$t_D = -\frac{\ln \frac{C_e}{C_0}}{4D_m} [r_c(d_w + r_c)] \quad (5.28)$$

Definiując promień kapilary międzyziarnowej równaniem (5.7), zależność (5.28) przekształcona została do postaci:

$$t_D = -\frac{\varepsilon d_w^2 [6(1 - \varepsilon) + \varepsilon]}{144(1 - \varepsilon)^2 D_m} \ln \frac{C_e}{C_0} \quad (5.29)$$

W sytuacji kiedy roztwór z którego następuje adsorpcja nie przemieszcza się względem adsorbentu, jedynym mechanizmem przenoszenia masy adsorbentu jest dyfuzja molekularna. Wymuszenie przepływu przez warstwę adsorbentu, o wysokości H z liniową prędkością przepływu V_f , powoduje uruchomienie dodatkowych mechanizmów przenoszenia masy adsorbentu. W takiej sytuacji cząstki adsorbentu przenoszone są w wyniku adwekcji a efekt przenoszenia w wyniku dyfuzji molekularnej zwiększony jest o składnik dyspersji turbulentnej. Zatem efekt adsorpcji ($\frac{C_e}{C_0}$) w warstwie H , przy liniowej prędkości przepływu

V_f określa przekształcona forma równania (5.29).

$$\frac{C_e}{C_0} = \exp\left(-\frac{H}{V_f} \frac{144(1 - \varepsilon)^2 D_x}{\varepsilon d_w^2 [6(1 - \varepsilon) + \varepsilon]}\right) \quad (5.30)$$

W powyższym równaniu D_x jest współczynnikiem dyspersji hydrodynamicznej w kierunku x , definiowanym zależnością:

$$D_x = \overline{V_f} k_x^n + D_m \quad (5.31)$$

gdzie:

$\overline{V_f} k_x^n$ - składnik dyspersji turbulentnej, $[m^2/s]$

$\overline{V_f}$ - liniowa prędkość przepływu w kierunku x , $[m/s]$

k_x - dyspersyjność systemu, $[m]$

n - stała empiryczna, która dla przepływu przez media porowate na ogół równa jest 1.

Proces adsorpcji w warstwie złoża kontaktowego przebiega w kilku etapach. Na początku cyklu rozproszone cząstki adsorbentu przenoszone są w bezpośrednie sąsiedztwo ziaren węgla aktywnego w wyniku adwekcji i dyspersji hydrodynamicznej, przy współczynniku dyfuzji molekularnej definiowanym równaniem Stokes'a - Einsteina [49]:

$$D_m = \frac{KT}{3\pi\eta d_a} \quad (5.32)$$

w równaniu tym:

$K_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$, $[J/K]$ - stała Boltzmanna

T - temperatura, $[K]$

d_a - średnica cząstki adsorbentu, $[m]$

η - współczynnik lepkości dynamicznej ośrodka, $[N \cdot s/m^2]$

d_a - średnica cząstki adsorbentu, $[m]$

Wraz ze wzrostem ilości zawiesiny w złożu zmniejsza się współczynnik dyfuzji molekularnej, ponieważ wzrasta lepkość ośrodka. Zmniejsza się, zatem efektywność adsorpcji na węglu aktywnym. Jednocześnie rozpoczyna się proces adsorpcji na powierzchni wytworzonych kłaczków. Przy końcu cyklu filtracji utrudniony jest dostęp do aktywnych miejsc powierzchni węgla aktywnego przez skompresowany osad, a proces adsorpcji przebiega przede wszystkim na powierzchni zagęszczonego na cząstkach adsorbentu osadu. Po czasie t_c określonym z równania (5.12) następuje koniec cyklu filtracji i złożo jest płukane czystą wodą.

Ponieważ warunki hydrodynamiczne przepływu nie ulegają zmianie w trakcie cyklu to czas kontaktu z warstwą o wysokości H jest stały. Zatem zmiana współczynnika dyfuzji molekularnej a przez to i współczynnika dyspersji hydrodynamicznej, na skutek zmiany

lepkości ośrodka, powoduje pogorszenie efektu adsorpcji. Początkowe stężenie odpływu z warstwy H równe:

$$C_e^p = C_0 \exp(-AD_x^p) \quad (5.33)$$

gdzie

$$A = -\frac{H}{V_f} \frac{144(1-\varepsilon)^2}{\alpha d_w^2 [6(1-\varepsilon) + \varepsilon]} \quad (5.34)$$

oraz

$$D_x^p = f(\eta^p) \quad (5.35)$$

zmniejsza się do wartości

$$C_e^k = C_0 \exp(-AD_x^k) \quad (5.36)$$

gdzie

$$D_x^k = f(\eta^k) \quad (5.37)$$

Lepkość osadów pokoagulacyjnych (η_{os}) zależy od ich uwodnienia (u), od lepkości wody (η) oraz od powierzchni właściwej kłaczków osadu (S_0). Wyznaczyć można ją w oparciu o zmodyfikowaną postać wzoru Einsteina [66].

Właściwości struktury osadu powstającego w procesie koagulacji, również stopień jej rozwinięcia, zależne są od składu oczyszczanej wody, od dawki i rodzaju stosowanych koagulantów i flokulantów oraz sposobu realizacji procesu flokulacji [29].

Spadek efektywności adsorpcji na węglu aktywnym, wynikający ze spadku dyfuzyjności cząstek adsorbentu, rekompensowany jest w pewnym stopniu adsorpcją na wygenerowanych kłaczkach.

W ciągu jednego cyklu filtracji (t_c), węgiel aktywny w przeliczeniu na jednostkę wagi adsorbuje:

$$x_1 = \frac{(2C_0 - C_e^p - C_e^k)V_f t_c}{2H\rho_w(1-\varepsilon)} \quad (5.38)$$

Po wprowadzeniu definicji czasu cyklu filtracji (równanie 5.12) uzyskano:

$$x_1 = \frac{(2C_0 - C_e^p - C_e^k)z\psi}{2\rho_w(1-\varepsilon)} \ln \frac{100 - u_k}{100 - u_p} \quad (5.39)$$

Ilość cykli filtracji do wyczerpania pojemności sorpcyjnej węgla (N) określa formuła

$$N = \frac{x}{x_1} = \frac{x_m b \rho_w (1 - \varepsilon) (C_e^p + C_e^k)}{[2 + b(C_e^p + C_e^k)](2C_0 - C_e^p - C_e^k) z \psi \ln \frac{100 - u_k}{100 - u_p}} \quad (5.40)$$

w której:

x – ilość zaadsorbowana na jednostkę wagi adsorbentu w stanie dynamicznej równowagi,
[g/kg]

x_m – ilość zaadsorbowana w monowarstwie, przypadająca na jednostkę wagi adsorbentu,
[g/kg]

b – stała równania izotermy adsorpcji Langmuira

ρ_w – gęstość zhydratyzowanego węgla aktywnego, [kg/m³]

W rzeczywistości stężenie adsorbentu, które decyduje o module napędowym procesu adsorpcji na węglu aktywnym jest zmienne w czasie. Na początku cyklu filtracji stężenie to wynosi:

$$C_0^p = C_0 - x_{os} C_{os}^p \quad (5.41)$$

gdzie:

C_0 – stężenie adsorbentu w dopływie do kolumny, [g/m³]

x_{os} – zdolność adsorpcyjna osadu, [g/g_{os}]

C_{os}^p – początkowe stężenie osadu w złożu, [g_{os}/m³]

natomiast na końcu cyklu filtracji wynosi:

$$C_0^k = C_0 - x_{os} C_{os}^k \quad (5.42)$$

C_{os}^k – końcowe stężenie osadu w złożu równe maksymalnej pojemności złoża na zawiesiny
($q_{\max}$), [g_{os}/m³]

Stężenie adsorbentu w odpływie z kolumny z uwzględnieniem właściwości sorpcyjnych osadu na początku cyklu wynosi:

$$(C_e^p)^* = C_0^p \exp(-AD_x^p) \quad (5.43)$$

a na końcu cyklu filtracji:

$$(C_e^k)^* = C_0^k \exp(-AD_x^k) \quad (5.44)$$

Ponieważ rzeczywiste stężenie cząstek adsorbentu usuwanych na węglu aktywnym ulega zmianie w czasie cyklu filtracji to zmianie uleg musi ilość zaadsorbowana w przeliczeniu na jednostkę wagi adsorbentu (x_1).

$$(x_1)^* = \frac{[C_0^p - (C_e^p)^* + C_0^k - (C_e^k)^*] W_f t_c}{2H\rho_w(1-\varepsilon)} \quad (5.45)$$

oraz

$$(x_1)^* = \frac{[C_0^p - (C_e^p)^* + C_0^k - (C_e^k)^*] z \psi}{2\rho_w(1-\varepsilon)} \ln\left(\frac{100-u_k}{100-u_p}\right) \quad (5.46)$$

Natomiast ilość cykli filtracji do wyczerpania pojemności sorpcyjnej węgla $(N)^*$, będąca stosunkiem maksymalnej ilości zaadsorbowanej w monowarstwie, przypadającej na jednostkę wagi adsorbentu do ilości zaadsorbowanej w czasie jednego cyklu filtracji, przypadającej na jednostkę wagi adsorbentu, określa formuła:

$$(N)^* = \frac{x}{(x_1)^*} = \frac{4x_m b [(C_e^p)^* + (C_e^k)^*] \rho_w (1-\varepsilon)}{\left\{ 2 + b [(C_e^p)^* + (C_e^k)^*] \right\} [C_0^p - (C_e^p)^* + C_0^k - (C_e^k)^*] z \psi \ln\left(\frac{100-u_k}{100-u_p}\right)} \quad (5.47)$$

6. WŁAŚCIWOŚCI TESTOWANYCH ADSORBATÓW – UZASADNIENIE WYBORU

W celu modelowania badanej technologii oczyszczania wody, konieczne było utrzymanie powtarzalnego składu wody. Otrzymanie wody o stabilnym składzie było możliwe w przypadku preparowania jej składu, wobec czego badania zasadnicze prowadzono na roztworach modelowych. Jako reprezentanta organicznych związków rozpuszczonych pochodzenia antropogenicznego przyjęto fenol, a jako reprezentanta naturalnych związków organicznych występujących w większości w stanie koloidalnym lub dających roztwory właściwe – substancje humusowe.

6.1. Fenol

Szczególnie niebezpiecznymi, antropogenicznymi związkami organicznymi występującymi w wodach naturalnych są związki aromatyczne z grupami hydroksylowymi, będące produktami ubocznymi wielu procesów technologicznych. Ich ogólna nazwa fenole pochodzi od nazwy najprostszego przedstawiciela tych związków - fenolu.

Fenole to wodorotlenowe pochodne benzenu i inne aromatyczne hydrozwiązki [69, 70], w których grupa funkcyjna $-OH$ związana jest z pierścieniem aromatycznym. Fenole są odpowiednikami alkoholi i dzielą się na fenole jedno i wielohydroksylowe [71].

Monohydroksybenzen (C_6H_5OH) o nazwie zwyczajowej fenol, zawiera jedną grupę wodorotlenową i jest najbardziej typowym przedstawicielem całej klasy związków fenolowych. Został wydzielony przez Rungego ze smoły węglowej i nazwany kwasem karbolowym. Lanrout otrzymał go w stanie krystalicznym i nazwał kwasem fenolowym a Geerhard skrócił nazwę do fenolu.

Proste fenole są bezbarwnymi, łatwo ulegającymi utlenieniu cieczami o wysokich temperaturach wrzenia ($182^\circ C$) lub bezbarwnymi ciałami stałymi o niskich temperaturach topnienia ($41^\circ C$) [71, 72, 73, 74].

Fenol ma właściwości słabo kwasowe, spowodowane uczestnictwem pary elektronowej z atomu tlenu grupy hydroksylowej w mezomerii pierścienia aromatycznego co ułatwia odszczepienie protonu z tej grupy [71, 72]. Dysocjuje na wodór i jon fenolanowy,

który w reakcji z wodorotlenkami metali tworzy fenolany. Stała dysocjacji fenolu K_a wynosi $1,3 \cdot 10^{-10}$, a moment dipolowy 1,7D z ładunkiem dodatnim na grupie wodorotlenowej i ładunkiem ujemnym w pierścieniu [71, 72, 73].

Fenol i prawie wszystkie jego pochodne o budowie enolowej dają reakcję barwną z chlorkiem żelazowym na skutek obecności grupy $-OH$ przy atomie węgla, przy którym znajduje się wiązanie podwójne. W wyniku tej złożonej reakcji tworzą się fenolanowe sole żelazowe, które we właściwy sobie sposób absorbują światło widzialne [70, 71, 73].

6.1.1. Właściwości toksyczne fenolu i jego występowanie w wodach naturalnych

Toksyczność wyższych fenoli jest większa niż monohydroksybenzenu, jednak również jego obecność w wodzie jest niepożądana, a normy określają dopuszczalne stężenie fenolu w wodach ujmowanych na cele bytowo-gospodarcze, dla przemysłu spożywczego, farmaceutycznego, kosmetycznego, na potrzeby zakładów kąpielowych i pływalni. Woda do celów pitnych nie powinna zawierać fenoli w ilościach ponad 0.0005 g/m^3 [5, 75].

Obecność fenoli przy zawartości nawet około tysięcznych części miligrama na litr, powoduje nieprzyjemny zapach wody, szczególnie podczas jej chlorowania, kiedy tworzą się tzw. chlorofenole o odrażającym zapachu [25, 69, 70].

Fenol i jego pochodne są łatwo wchłaniane do organizmu, szybko przedostają się do narządów i tkanek, gdzie występują w postaci związanej bądź wolnej, powodują choroby układu oddechowego, nerwowego, trawiennego. Fenol uszkadza także błonę śluzową a przy kontakcie ze skórą powoduje trudno gojące się rany po których pozostają purpurowe blizny. Doustna dawka śmiertelna fenolu dla człowieka waha się w granicach 100-900 mg/kg wagi ciała [75].

Ścieki zawierające fenol i wszelkie związki fenolowe należą do bardzo uciążliwych ze względu na trujące własności, małą podatność na rozkład biologiczny przez istniejące w środowisku wodnym systemy enzymatyczne i wysokie zapotrzebowanie tlenowe. Charakteryzują się dużą zdolnością do biokumulacji w organizmach żywych, stwarzającą warunki do migracji w łańcuchu pokarmowym, hamują proces fotosyntezy, zmniejszają produkcję chlorofilu [72, 76]. Ścieki fenolowe wyrządzają ogromne szkody w gospodarce rybnej działając na system nerwowy ryb, czego skutkiem jest ich śnięcie. Obecność fenolu w wodach powoduje skażenie smaku i zapachu ryb a w konsekwencji ich nieprzydatność do spożycia. Fenol przyczynia się także do zachwiania naturalnej równowagi biologicznej danego akwenu na skutek wyginięcia organizmów stanowiących pokarm ryb [70, 77].

W środowisku naturalnym fenole syntezowane są przez organizmy żywe, powstają w wyniku humifikacji różnych związków organicznych oraz występują w złożach ropy, gazie ziemnym i żywicach naturalnych [78]. Tak na prawdę ich obecność w wodach naturalnych spowodowana jest jednak działalnością człowieka, który produkuje je w sposób syntetyczny. Ilość fenolu otrzymywanego ze smoły węglowej, głównie z oleju średniego nie wystarcza na potrzeby przemysłu chemicznego. Jedną z podstawowych metod syntetycznego otrzymywania fenolu jest oddziaływanie wodnego roztworu zasady sodowej z chlorowcopochodnymi związków aromatycznych, w obecności tlenu miedzi jako katalizatora reakcji. Nowszy i bardzo ekonomiczny sposób wytwarzania fenolu to utlenianie kumenu tlenem atmosferycznym [71].

Fenol ma zasadnicze znaczenie w przemyśle tworzyw sztucznych, stanowi także ważny surowiec dla syntetycznego przemysłu substancji małowczątkowych takich jak barwniki czy leki [72]. Ze względu na dobre zdolności koagulowania białka, fenol ma szerokie zastosowanie w przemyśle środków dezynfekcyjnych. Działanie bakteriobójcze potęguje wprowadzenie chlorowca do pierścienia aromatycznego fenolu, kiedy to następuje wzrost jego polarności i kwasowości na skutek zmiany wielkości momentu dipolowego z 1,7D na 2,68D [71].

Częsty brak przestrzegania podstawowych przepisów dotyczących odprowadzania ścieków i unieszkodliwiania odpadów powoduje, że obecność fenoli, w tym także chlorofenoli stwierdza się nie tylko w wodach powierzchniowych ale także i w podziemnych [76]. Fenole dostają się do wody wraz ze ściekami miejskimi i ściekami pochodzącymi z różnych gałęzi przemysłu, jak z zakładów chemicznych, fabryk tworzyw sztucznych, z gazowni, koksowni (do kilku gram fenolu w jednym litrze ścieków), hut, wylewni, zakładów destylacji drewna, przemysłu metalurgicznego czy farmaceutycznego [69, 70, 79, 80, 81].

Ważnym źródłem zanieczyszczenia wód naturalnych fenolami są odcieki ze źle zabezpieczonych wysypisk odpadów. W wodach dziewięciu zbiorników, będących naturalnymi zagłębieniami terenowymi, zlokalizowanych wokół wysypiska odpadów komunalnych Zielonej Góry, fenole występowały w stężeniu około $1,1 \text{ g/m}^3$. W odległości ok. 100 m od wysypiska Sianów, fenol był obecny w wodzie podziemnej w ilości od $1,6 \text{ g/m}^3$ do $34,1 \text{ g/m}^3$ [76]. Stężenia fenoli w wodach podziemnych mogą osiągać wartości rzędu 10 do 10000 pg/dm^3 , a w wodach powierzchniowych od wartości śladowych do kilku tysięcy pg/dm^3 [75].

6.1.2. Metody usuwania fenolu z wody

Istnieje wiele metod oczyszczania ścieków fenolowych i w zależności od stężenia fenoli można je podzielić na metody odzysku (przy stężeniach przekraczających 500 g/m^3) i metody niszczenia. Fenol w wodach naturalnych występuje w zasadzie w stosunkowo małych stężeniach co nastręcza duże trudności w jego usuwaniu i nawet przy bardzo wysokiej sprawności procesu oczyszczania, ich stężenie przekracza wartości dopuszczalne dla wody pitnej.

W nowoczesnych metodach niszczenia fenoli stosuje się procesy utleniania przy pomocy wody utlenionej i ozonu, połączone często z naświetlaniem UV. Ozonowanie prowadzi do bardzo prostych produktów końcowych takich jak woda, dwutlenek węgla, chlor, azot [25, 69]. W Polsce prowadzono także badania nad możliwością rozkładu fenoli w ściekach przy wykorzystaniu elektrolizy [81]. W celu uzyskania jak najlepszego składu wody stosuje się także odwróconą osmozę [70], koagulację [82], ultrafiltrację [70]. Przykładem poszukiwania nowych technik usuwania fenoli jest filtracja przez złoża piaskowe [75] czy też sorpcja na kopolimerze styrenowo – dwuwinylobenzenowym [83]. Jednak w ostatnich latach coraz częściej wykorzystuje się w tym celu proces sorpcji na węglach aktywnych [37, 70, 84, 85].

6.2. Substancje humusowe

Przyczyną podwyższonej barwy wód powierzchniowych i podziemnych jest obecność w nich wielkocząsteczkowych związków organicznych, które w roztworach wodnych o odczynie zbliżonym do obojętnego tworzą roztwory koloidalne i posiadają ujemny ładunek elektryczny. Związki te mogą tworzyć także roztwory właściwe i zazwyczaj, niezależnie od ich struktury chemicznej określa się je wspólną nazwą substancji humusowych [86, 87].

6.2.1. Właściwości substancji humusowych

Substancje humusowe (SH) są to amorficzne, hydrofilowe związki organiczne o charakterze słabych kwasów i ciężarze cząsteczkowym od kilkuset do kilkuset tysięcy, a nawet i kilku milionów. Ich barwa zmienia się od żółtej, poprzez brązową i brunatną, aż do czarnej [70, 86, 87, 88]. SH mają silne właściwości hydrofilowe i łatwo mogą ulegać solwatacji w wyniku czego ich objętość może wzrosnąć 25 razy, a rozmiary trzykrotnie. Większość molekuł SH ma kształt kulek o średnicy do 10 nm. Przy niskim pH, przy pomocy

wiązań wodorowych, mogą łączyć się one w długie łańcuchy o strukturze gąbczastej [79]. Ze wzrostem odczynu rośnie stabilność substancji humusowych w wodzie, ponieważ rośnie stopień dysocjacji grup funkcyjnych. Przy odczynie większym lub równym 8 występują w formie całkowicie zdysocjowanej [88, 89].

Substancje humusowe wykazują silne własności adsorpcyjne, jonowymienne, kompleksujące. W warunkach naturalnych występują najczęściej w postaci połączeń mineralno-organicznych [89, 90].

Klasyfikacja substancji humusowych nie jest prosta. Można je podzielić ze względu na źródło pochodzenia (glebowe lub wodne), ciężar cząsteczkowy czy też ze względu na rozpuszczalność w różnych odczynnikach. Według Odena [86, 91] substancje humusowe można podzielić w następujący sposób:

- kwasy huminowe (KHu) – rozpuszczalne w alkaliach, nierozpuszczalne w wodzie i etanolu, strącające się w kwasie solnym,
- kwasy fulwowe (KFu) – rozpuszczalne w wodzie i alkaliach,
- kwasy hymatomelanowe (KHy) – rozpuszczalne w alkaliach i w etanolu, strącające się w kwasie solnym,
- huminy i ulminy – bardzo słabo rozpuszczalne lub całkowicie nierozpuszczalne,
- frakcja bitumiczna humusu – nierozpuszczalna.

We frakcji kwasów fulwowych można wyróżnić kwasy apokrenowe o barwie żółto - brunatnej, których sole barowe są nierozpuszczalne w wodzie i kwasy krenowe o barwie żłocistożółtej, których sole barowe bardzo dobrze rozpuszczają się w wodzie [90].

Frakcje kwasowe substancji humusowych są do siebie podobne pod względem struktury a różnią się stopniem polimeryzacji, zawartością grup funkcyjnych, składem elementarnym i ciężarem cząsteczkowym [86, 90].

Kwasy huminowe mają charakter koloidów o ładunku ujemnym i są związkami o największej masie cząsteczkowej spośród wszystkich frakcji kwasowych wchodzących w skład substancji humusowych. W roztworach silnie zasadowych tworzą roztwory rzeczywiste [78]. **Kwasy fulwowe**, w porównaniu z kwasami huminowymi, mają niższą masę cząsteczkową (około 3000 – 6000 daltonów), jaśniejszą barwę, zawierają mniej węgla i są lepiej rozpuszczalne w wodzie, alkoholach, zasadach i kwasach mineralnych [86, 87, 92]. W większym stopniu występują w formie zdysocjowanej, są zatem bardziej kwaśne i wykazują zdolności kompleksotwórcze, co wynika z obecności karboksylowych i fenolowych

grup hydroksylowych [70]. **Kwasy hymatomelanowe** są słabo poznane, przeprowadzone badania [84] sugerują, że mogą one być niskocząsteczkowymi pochodnymi kwasów huminowych. Charakteryzują się ciemną barwą i niską masą cząsteczkową wynoszącą około kilkaset daltonów (200 – 800) [62]. W wodzie tworzą zawiesinę i roztwory koloidalne, a w alkoholu roztwory rzeczywiste [93]. **Huminy** stanowią najmniej zbadaną frakcję substancji próchniczych o czarnej barwie, nierozpuszczalnych w wodzie w całym zakresie pH [90, 93].

Zaobserwowane przez Stevensona zależności zachodzące pomiędzy swoistymi substancjami próchnicznymi przedstawia rysunek 8 [91, 94].

Zawartość węgla oraz intensywność zabarwienia wzrastają wraz ze stopniem polimeryzacji i wzrostem masy cząsteczkowej (od kwasów fulwowych do humin), natomiast zawartości tlenu, kwasowość i rozpuszczalność maleją ze wzrostem stopnia polimeryzacji. Kwasy fulwowe zawierają więcej grup funkcyjnych o charakterze kwaśnym, zwłaszcza grup COOH. Całkowita kwasowość kwasów fulwowych wynosi 900 - 1400 meq/100g i jest znacznie wyższa niż kwasów huminowych (400 - 870 meq/100g) [94].

SWOISTE SUBSTANCJE PRÓCHNICZE				
kwasy fulwowe		kwasy huminowe		huminy
jasno-żółty	żółto-brunatny	ciemno-brunatny	szary	czarny

	wzrost intensywności zabarwienia	►
	wzrost stopnia polimeryzacji	►
2 000	wzrost masy cząsteczkowej	► 300 000...
45 %	wzrost zawartości węgla	► 62 %
48 %	spadek zawartości tlenu	► 30 %
1 400	spadek kwasowości	► 500
	spadek stopnia rozpuszczalności	►

Rysunek 8. Właściwości chemiczne swoistych substancji próchniczych

Właściwości chemiczne związków humusowych mogą być także przedstawione w postaci następujących szeregów [95]:

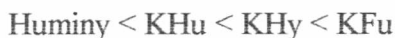
- szereg według wzrastającego ciężaru cząsteczkowego:



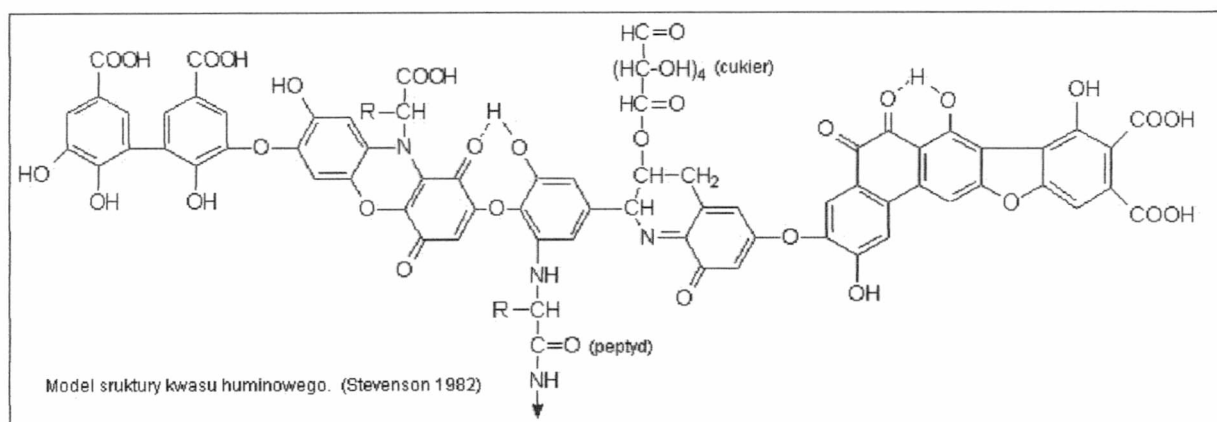
- szereg według rosnącej zawartości węgla w cząsteczce:



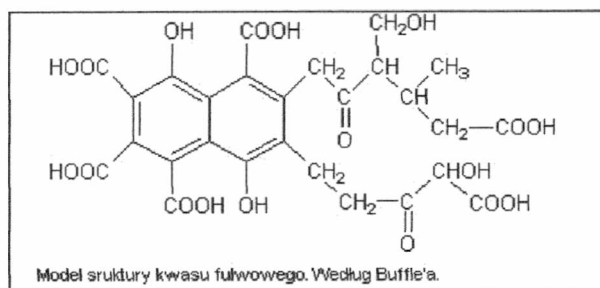
- szereg według malejącej zawartości tlenu i ilości grup funkcyjnych:



Struktura chemiczna substancji humusowych jest wciąż słabo poznana. Przyjmuje się, że kwasy huminowe są polimerami składającymi się z rdzenia aromatycznego, który jest połączony wiązaniami z aminokwasami, cukrami, peptydami, alifatycznymi kwasami i innymi składnikami o budowie alifatycznej. Rdzeń składa się z pierścieni aromatycznych typu fenoli lub związków zawierających azot w postaci cyklicznej (indol, pirymidyna i inne). Kwasy fulwowe zawierają aromatyczne i alifatyczne struktury, obie obficie podstawione grupami funkcyjnymi zawierającymi tlen. Model hipotetycznej struktury kwasu huminowego według Stevenson [94] przedstawiony jest na rysunku 9 a kwasu fulwowego według Bufflea [86] na rysunku numer 10.



Rysunek 9. Model struktury kwasu huminowego



Rysunek 10. Model struktury kwasu fulwowego

Istnieją pewne różnice pomiędzy substancjami humusowymi występującymi w wodach, a humusem występującym w glebie, dotyczy to przede wszystkim niższego stopnia aromatyczności i mniejszej ilości węgla, azotu i grup funkcyjnych OH- tych pierwszych, a większej ilości tlenu i grup karboksylowych COOH- w cząsteczkach tych drugich. Frakcja fulwowa różni się od huminowej w dużo mniejszym stopniu w przypadku wód niż w przypadku gleby i torfu. Uważa się jednak, że są to różnice na tyle nieznaczne, że badania przeprowadzane na SH występujących w wodach można odnosić do tych, które pochodzą z gleby lub torfu [86, 93].

6.2.2. Skład elementarny i grupy funkcyjne substancji humusowych

Organiczną materię substancji humusowych tworzy węgiel, wodór, tlen i azot, ale stwierdza się także niewielką ilość siarki, fosforu i różnych metali związanych ze strukturą cząstek. Kwasy fulwowe zawierają większą ilość tlenu, natomiast mniej węgla i azotu niż kwasy huminowe [87]. Żadnej z istniejących frakcji SH nie można uznać za reprezentatywną dla wszystkich związków należących do tej grupy. Wszelkie podziały opierają się na podobieństwach pomiędzy tymi związkami. Średnio w związkach humusowych występujących w wodach, węgiel C stanowi około 43 % ich całkowitej masy organicznej, tlen O – 50 %, wodór H – 5.5 %, a azot N – 1.1 % [90].

Liczne grupy funkcyjne występujące w substancjach humusowych powodują ich dużą stabilność w wodzie i umożliwiają wchodzenie w reakcje z wieloma związkami organicznymi, mineralnymi i metalami. Do najczęściej spotykanych grup funkcyjnych występujących w substancjach humusowych należy: grupa karboksylowa, fenolowa, alkoholowa, metoksyłowa, karbonyłowa i chinonowa [78, 86]. Odczyn środowiska wpływa

na stopień dysocjacji w wodzie kwasowych grup funkcyjnych (fenolowych i karboksylowych). Przy pH bliskim obojętnemu materiał humusowy tworzą cząstki naładowane ujemnie. Stopień dysocjacji wzrasta wraz ze wzrostem wartości pH [1, 2, 25, 86].

6.2.3. Pochodzenie substancji humusowych w wodach naturalnych

Związki humusowe występujące w wodach są w większości pochodzenia naturalnego, ale ich obecność może być także spowodowana działalnością człowieka. Naturalnym źródłem tych związków jest gleba, torf, ściółka leśna, rozkładający się plankton i rośliny wyższe [70, 78]. Ze spływami obszarowymi do wód powierzchniowych transportowany jest humus glebowy, w tym dobrze rozpuszczalne kwasy fulwowe. W wyniku migracji substancji humusowych ze związków próchnicy, obecnych w warstwie wodonośnej, stwierdza się także ich obecność w wodach podziemnych [76].

Substancje organiczne stanowią w glebie układ dynamiczny, ulegający ciągłym przemianom. Charakter i nasilenie tych przemian zależą od szaty roślinnej, działalności mikroorganizmów i fauny glebowej, warunków hydrotermicznych oraz fizykochemicznych i chemicznych właściwości gleb. W procesach przemian substancji organicznej wyróżnia się dwa zasadnicze kierunki:

- mineralizację czyli rozkład połączony z wytworzeniem prostych związków mineralnych, takich jak: CO_2 , H_2O , NH_3 oraz jonów (Ca^{2+} , K^+ , SO_4^{2-} , HPO_4^{2-} itp.),
- humifikację, inaczej rozkład połączony z resyntezą związków próchnicznych charakterystycznych dla poszczególnych gleb.

Przyjmuje się, że od 3/4 do 4/5 substancji organicznej ulega procesom mineralizacji, natomiast tylko 1/4 do 1/5 przekształca się w związki próchniczne [94, 96].

Proces mineralizacji zachodzący w warunkach tlenowych tzw. butwienie jest procesem egzotermicznym, dającym produkty pełnego utlenienia (CO_2 , H_2O , jony Ca^{2+} , K^+ , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , NO_3^- i inne). Mineralizacja przebiegająca w warunkach beztlenowych nazywana jest **gniciem**, a jej produktami są między innymi: CO_2 , H_2O , H_2S , CH_4 , skatol itp.

Warunki nadmiernego uwilgotnienia wskutek ograniczenia dostępu tlenu powodują znaczne zmniejszenie szybkości rozkładu resztek organicznych, które w skrajnych przypadkach podlegają kumulacji w procesie torfotwórczym. Szybkość rozkładu resztek roślinnych uzależniona jest od zawartości ligniny, której udział wpływa hamująco na procesy rozkładu. Najłatwiej ulegają rozkładowi cukry, skrobia i proteiny, najtrudniej zaś lignina,

woski i garbniki. Proces humifikacji jest znacznie bardziej złożony niż proces mineralizacji. Humifikacja substancji organicznej łączy się z rozkładem zawartych w nich związków, z syntezą połączeń przez mikroorganizmy, autolizą obumarłych komórek tych organizmów oraz ze zmianami fizykochemicznymi i chemicznymi związków bardziej odpornych na rozkład. Towarzyszą temu procesy polimeryzacji i kondensacji powstających produktów. Proces humifikacji ma charakter przede wszystkim biochemiczny. Istnieją cztery zasadnicze kierunki powstawania związków próchnicznych. Począwszy od klasycznej teorii Waksmana (kierunek 1), według której związki próchniczne pochodzą od zmodyfikowanej ligniny, poprzez teorię polifenoli (kierunek 2 i 3), do teorii kondensacji cukrowo-białkowej (kierunek 4) [87, 93, 94, 96, 97].

Substancje próchniczne są to ciemno zabarwione, bezpostaciowe związki będące produktami rozkładu resztek organicznych oraz związki będące wynikiem resyntezy powodowanej przez mikroorganizmy w glebie. Według Konowej [93] substancje próchniczne dzielą się na:

- swoiste substancje próchniczne - wysokocząsteczkowe związki o mało rozpoznanej budowie, które można wyekstrahować 0,1 molowym roztworem zasady sodowej (np. kwasy fulwowe, huminowe, huminy),
- nieswoiste substancje próchniczne - związki o dobrze rozpoznanej budowie, zaklasyfikowane do różnych grup strukturalnych (np. węglowodany, tłuszczowce, lignina, garbniki, aminokwasy).

Swoiste substancje próchniczne stanowią 25 - 90 % wszystkich substancji próchnicznych, natomiast substancje nieswoiste około 10 - 15 % [93, 94].

Część substancji humusowych dostaje się do wód wraz ze ściekami bytowo-gospodarczymi i ściekami przemysłowymi np. z przemysłu opartego na przeróbce materiału roślinnego takiego jak przemysł celulozowo-papierniczy, włókien sztucznych i naturalnych, garbarni roślinnych, browarów, cukrowni i zakładów przemysłu spożywczego itp. [81]. Ścieki oczyszczone biologicznie są także źródłem kwasów humusowych, głównie fulwowych, które stanowią około połowę wszystkich składników organicznych obecnych w tych ściekach [76]. Poniższa tabela przedstawia procentowy rozkład wartości ciężarów cząsteczkowych związków humusowych w ściekach biologicznie oczyszczonych [98].

Tabela 4. Procentowy rozkład wartości ciężarów cząsteczkowych związków humusowych w ściekach biologicznie oczyszczonych

Ciężar cząsteczkowy	Kwasy fulwowe	Kwasy humusowe	Kwasy hymatomelanowe
500	27,5	17,9	4,5
500 – 1000	7,8	6,2	12,2
1000 – 5000	35,7	29,4	48,0
5000 – 10000	15,3	7,8	28,0
10000 – 50000	9,4	36,7	7,5
powyżej 50000	4,3	2,0	0

W ściekach miejskich jak i bytowo-gospodarczych frakcja kwasów huminowych i kwasów hymatomelanowych jest dość znaczna. Kwasy humusowe stanowią około 40 do 50% składników organicznych ścieków biologicznie oczyszczonych. Większe stężenia substancji humusowych występują w wodach podziemnych (przewaga kwasów huminowych), głównie miocieńskich, niż powierzchniowych (przewaga kwasów fulwowych) [76]. W wodach powierzchniowych SH występują najczęściej w ilości około 15 – 50 g/m³. Kwasy fulwowe stanowią w wodach powierzchniowych około 80 a nawet 90 % materii organicznej [99].

Według Blacka i Christmana [86, 100] skład substancji humusowych w wodach powierzchniowych jest następujący: KFu – 87 %, KHy – 11 % i KHu – 2 %.

Tabela 5. przedstawia wyniki badań składu wielu wód powierzchniowych i podziemnych, przeprowadzone przez Biłozora [101]. Według Biłozora [101], za wyjątkiem wód podziemnych miocieńskich, w pozostałych wodach naturalnych frakcja kwasów humusowych stanowi przeważającą część, dochodzącą nawet do 100 % w przypadku niektórych wód powierzchniowych.

Tabela 5. Zawartość kwasów fulwowych w wodach naturalnych

Rodzaj badanej wody	Średnia zawartość kwasów fulwowych w stosunku do całkowitej ilości substancji humusowych
Wody powierzchniowe	65.9 – 100 %
Wody powierzchniowe z torfowisk	66.4 %
Wody podziemne infiltracyjne i gruntowe	81.5 – 84 %
Wody podziemne miocieńskie	1.2 – 6.3 %

6.2.4. Znaczenie substancji humusowych w wodach

Stężenie substancji humusowych w wodzie do picia i na potrzeby gospodarcze nie jest normowane, ale dla organizmów żywych ich obecność jest szkodliwa w ilości ponad 100 g/m^3 , a niektóre źródła podają, że w wodzie do picia ich stężenie nie powinno przekraczać $2,5 - 3 \text{ g/m}^3$. Wartości te przyjmuje się na podstawie, że dopuszczalna barwa wody do picia wynosi obecnie 15 g/m^3 , co odpowiada ilości substancji humusowych w granicach $1,4 - 2,0 \text{ g/m}^3$ [70, 78].

Związki humusowe, w ilościach charakterystycznych dla wód naturalnych, są obojętne dla zdrowia człowieka, jednak ich obecność w wodzie może na nie wpływać w sposób pośredni, mogą bowiem przyczyniać się do wzrostu stężenia substancji szkodliwych, toksycznych i kancerogennych np. metali ciężkich, pogorszenia właściwości organoleptycznych wody (barwy, smaku, zapachu) i skuteczności procesów uzdatniania wody. Według raportu AWWA Committee on Coagulation [86] obecność w wodzie substancji humusowych może powodować:

- podwyższenie barwy wody,
- pogorszenie smaku i zapachu,
- indukowanie rozwoju bakterii w wodociągu,
- zwiększenie korozyjności wody,
- niekorzystny wpływ na procesy demineralizacji wody na jonitach i membranach jonowymiennych, na skutek zagniwania,
- niekorzystny wpływ na proces usuwania żelaza, manganu i niektórych związków organicznych (chlorowanych związków organicznych [102], polichlorowanych bifenyli [92]),
- powstawanie trwałych połączeń z metalami ciężkimi i szkodliwymi związkami organicznymi np. pestycydami,
- kompleksowanie i sorbowanie na ich powierzchni mikrozanieczyszczeń [76, 101].

Substancje humusowe dzięki swoim zdolnościom do kompleksowania i sorbowania mikrozanieczyszczeń zmuszają w wielu przypadkach do obniżania barwy i mętności wody znacznie poniżej wartości określonej przez obowiązujące normy [101].

Ponadto w procesie chlorowania związki humusowe mogą być prekursorami trójhalegenometanów np. chloroformu [76], a także pełnić rolę koloidów ochronnych wobec

koloidów mineralnych, stabilizując je i utrudniając tym samym ich usuwanie w procesie koagulacji [89].

6.2.5. *Analityka substancji humusowych*

W celu oddzielenia od siebie poszczególnych frakcji substancji humusowych można wykorzystać ich różną rozpuszczalność w wodzie, alkaliach, etanolu. Inne metody to: chromatografia, ultrawirowanie (uzyskanie frakcji o różnym ciężarze cząsteczkowym), ultrafiltracja (podział na poszczególne frakcje w zależności od rozmiaru cząstek), elektroforeza (podział na frakcje ze względu na różną ruchliwość elektroforetyczną cząstek koloidalnych).

Substancje humusowe można także oznaczać stosując metody ilościowe takie jak: spektrofotometria absorpcyjna (w świetle widzialnym i w ultrafiolecie), spektrofotometrię fluorescencyjną (emisyjną), metody wagowe (pomiar masy) i metody pośrednie, oparte na pomiarze utlenialności, ChZT, OWO i barwy.

Ze względu na bardzo złożoną budowę chemiczną substancji humusowych, jednoznaczne określenie ich wzorów strukturalnych jest wciąż niemożliwe, niemniej jednak różne analizy szczegółowe pozwalają na uzyskanie pewnych informacji na temat ich struktury. Do najważniejszych można zaliczyć analizę elementarną (ocena składu pierwiastkowego, zwłaszcza określenie udziału węgla, wodoru, siarki, azotu i tlenu), badania rodzaju i ilości grup funkcyjnych, spektrofotometrię absorpcyjną w podczerwieni, ultrafiolecie i świetle widzialnym czy też spektrofluorometrię emisyjną. Można tu wymienić także paramagnetyczny rezonans elektronowy (pomiar ilości wolnych rodników), mikroskopię elektronową, elektroforezę (pomiar własności koloidalnych i ocena podatności na koagulację) czy też nuklearny rezonans magnetyczny, polegający na umieszczeniu w polu magnetycznym atomów wykazujących magnetyczny moment spinu i pobudzaniu falami radiowymi w celu wydzielenia energii przejściowej i uzyskania widma. Tak uzyskany spektrogram związków humusowych dostarcza cennych informacji o ich strukturze chemicznej i grupach funkcyjnych, na których podstawie można określić czy w danym roztworze przeważają kwasy huminowe czy fulwowe [87, 90, 94].

6.2.6. Metody usuwania SH z wody

Jedną z podstawowych metod usuwania substancji humusowych z wody jest koagulacja [103], stosuje się też rozkład chemiczny całkowity (mineralizacja) i częściowy (odbarwienie) w procesach chemicznego utleniania (ozonowanie [99]) i promieniowania np. ultrafioletowego UV. Wśród metod fizycznych można wymienić procesy sorpcji, filtracji, odwróconą osmozę i elektrodializę. W ostatnich latach większą uwagę poświęca się usuwaniu tego rodzaju związków organicznych poprzez ultrafiltrację, jednak wszystkie procesy z zastosowaniem selektywnych membran są bardzo kosztowne.

W koagulacji substancji humusowych używa się zwykle hydrolizujące sole żelaza i glinu oraz polielektrolity kationowe stosowane jako flokulanty, wspomagające proces lub samodzielne koagulanty. Koloidalne cząstki substancji humusowych, posiadające ładunek ujemny ulegają destabilizacji przez dodatnio naładowane polikationy glinu i żelaza. Polielektrolity skutecznie destabilizują koloidy, ale powstałe w procesie kłaczkii są dość lekkie, nietrwałe i słabo sedymentują [86]. Nierozpuszczalne kłaczkii wodorotlenków glinu i żelaza posiadają znaczne właściwości sorpcyjne i przy odczynie obojętnym lub słabo alkalicznym, umożliwiają usuwanie substancji humusowych w wyniku sorpcji na swoich powierzchniach. Kwasy krenowe nie sorbuja się na wodorotlenku glinu $\text{Al}(\text{OH})_3$ w przeciwieństwie do kwasów apokrenowych [94]. W zakresie odczynu od 5,5 do 7,6 cząstki koloidalne mają ładunek dodatni, który umożliwia koagulację ujemnie naładowanych cząstek organicznych, według reakcji [100, 104]:



Ogólnie kwasy fulwowe są słabo podatne na koagulację, za to najskuteczniejszym fizykochemicznym mechanizmem ich usuwania wydaje się być sorpcja [105]. Sorpcja ma tę wyższość nad procesami utleniania chemicznego, że nie stwarza niebezpieczeństwa powstania produktów ubocznych o dużo groźniejszym działaniu na organizm człowieka, niż produkt pierwotny [76].

7. MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

7.1. Charakterystyka badanych roztworów

Roztwory modelowe przygotowywano na bazie wody wodociągowej pochodzącej z jednego z wrocławskich zakładów uzdatniania wody „Na Grobli”. Skład wody stabilizowano w procesie filtracji przez filtr ceramiczno-węglowy. Charakterystykę wody wodociągowej wykorzystanej w przeprowadzonych badaniach, przedstawiono w tabelach 6 i 7.

Tabela 6. Charakterystyka wody wodociągowej kierowanej na filtr ceramiczno-węglowy

Parametr	Jednostka	Wartość minimalna	Wartość maksymalna	Wartość średnia
pH	-	7,1	7,6	-
Zasadowość ogólna	val/m ³	2,5	2,8	2,7
Barwa	gPt/m ³	3	10	5
Mętność	gSiO ₂ /m ³	2	5	3
OWO	gC/m ³	3,2	4,5	4,0
Utlenialność	gO ₂ /m ³	3,2	4,0	3,5
Fenol	g/m ³	nw	nw	nw
Tlen rozpuszczony	gO ₂ /m ³	9,2	9,8	9,4
Twardość ogólna	° tw	13,5	17,4	14,7
Wapń	° tw	10,8	14	11,7
Magnez	° tw	2,7	3,4	3,0
Żelazo ogólne	gFe/m ³	0,1	0,2	0,15
Mangan	gMn/m ³	nw	0,04	0,01
Siarczany	gSO ₄ /m ³	107,5	129,1	110,0
Glin	gAl/m ³	nw	0,03	0,02
Azot amonowy	gN/m ³	ilości śladowe	ilości śladowe	ilości śladowe
Azot azotynowy	gN/m ³	0,002	0,002	0,002
Azot azoatanowy	gN/m ³	0,03	0,12	0,08

Tabela 7. Charakterystyka wody wodociągowej po filtrze ceramiczno-węglowym

Parametr, jednostka	Jednostka	Wartość minimalna	Wartość maksymalna	Wartość średnia
pH	-	7,2	7,8	-
Zasadowość ogólna	val/m ³	2,6	3,0	2,7
Barwa	gPt/m ³	1	3	2
Mętność	g SiO ₂ /m ³	0	0	0
OWO	gC/m ³	1,8	4,2	4
Utlenialność	gO ₂ /m ³	1,8	3,5	2,5
Fenol	g/m ³	nw	nw	nw
Tlen rozpuszczony	gO ₂ /m ³	9	9,5	9,3
Twardość ogólna	° tw	13,5	17,4	14,7
Wapń	° tw	10,8	14,0	11,7
Magnez	° tw	2,7	3,4	3,0
Żelazo ogólne	g Fe/m ³	0,01	0,02	0,01
Mangan	gMn/m ³	nw	nw	nw
Siarczany	gSO ₄ /m ³	107,5	129,1	110,0
Glin	gAl/m ³	nw	0,03	0,02
Azot amonowy	gN/m ³	ilości śladowe	ilości śladowe	ilości śladowe
Azot azotynowy	gN/m ³	nw	nw	nw
Azot azoatanowy	gN/m ³	0,02	0,1	0,08

Wykonano także szereg badań na naturalnej wodzie podziemnej z Koźmina, pochodzącej z jednego z trzech istniejących tam ujęć. Wybór tej wody podyktowany był faktem iż jej skład predestynował ją do oczyszczania w koagulacji kontaktowej w złożu adsorpcyjnym (niska mętność, brak zawiesiny, relatywnie wysoka barwa) [11, 33].

Przed rozpoczęciem badań, woda podziemna poddawana była otwartemu napowietrzaniu i sedymentacji w celu usunięcia żelaza.

Charakterystykę wody z ujęcia w Koźminie przedstawiono w tabeli numer 8.

Tabela 8. Charakterystyka wody podziemnej z ujęcia w Koźminie Wielkopolskim

Parametr	Jednostka	Wartość minimalna	Wartość maksymalna	Wartość średnia
pH	-	7,2	7,65	-
Zasadowość ogólna	val/m ³	5,8	6,1	6,0
Barwa	g Pt/m ³	51,6	65,55	60
Mętność	g SiO ₂ /m ³	0,99	1,59	1,36
OWO	gC/m ³	8,42	12,85	9,05
UV 254	-	1,25	1,43	1,38
Utlenialność	gO ₂ /m ³	7,4	10,5	9,0
Fenol	g/m ³	nw	nw	nw
Twardość ogólna	°tw	10,0	8,6	9,5
Żelazo ogólne	gFe/m ³	0,31	0,92	0,55
Mangan	gMn/m ³	0,02	0,07	0,01
Glin	gAl/m ³	nw	0,03	0,02
Azot amonowy	gN/m ³	0,11	0,50	0,20
Azot azotynowy	gN/m ³	0,001	0,007	0,005
Azot azotanowy	gN/m ³	nw	nw	nw

7.2. Wykorzystane metody analityczne

W realizowanej pracy badawczej wykonano oznaczenia parametrów fizyczno-chemicznych i organoleptycznych roztworów modelowych i naturalnej wody podziemnej przed procesem oczyszczania i po jego zakończeniu. Przeprowadzono także analizę widma substancji humusowych, pomiary powierzchni właściwej, objętości porów węgla aktywnego i osadów pokoagulacyjnych, a także określono właściwości reologiczne osadów (lepkość dynamiczna) oraz jego uwodnienie. Wszystkie analizy parametrów fizyczno-chemicznych i organoleptycznych wykonano zgodnie z obowiązującymi normami podanymi w tabeli 9 [106].

Tabela 9. Wykaz metod analitycznych

Wskaźnik jakości wody	Jednostka	Numer normy	Rodzaj metody, aparatura pomiarowa
Temperatura	°C	PN – 77 C – 044584	Aparatura: termometr rtęciowy ze skalą Celsjusza
pH	-	PN – 90 C – 04540/01	Metoda elektrometryczna Aparatura: jonometr PX-PROCESSOR PM – 600 (TMS ELECTRONICS), elektroda zespolona typu EsAgP – 309 (Eurosensor Gliwice), czujnik temperatury typu ETP/Pt-100A
Zasadowość	val/m ³	PN – 90 C – 04540/03	Metoda miareczkowania wobec wskaźników: fenoloftaleiny (zasadowość mineralna) i oranżu metylowego (zasadowość ogólna)
Barwa	gPt/m ³	PN – 74 C – 04558	Metoda kolorymetryczna Aparatura: spektrofotometr UV VIS 1202 SHIMADZU (λ = 350 nm)
Mętność	g/m ³	PN – 77 C – 04583/02	Metoda nefelometryczna Aparatura: Mętnościomierz 2100N IS Turbidimeter HACH
Zawiesiny	g/m ³	PN – 72 C – 04559/02	Metoda wagowa
Azot amonowy	g N/m ³	PN – C – 04576 -4	Metoda kolorymetryczna bezpośredniej nesslerizacji Aparatura: spektrofotometr UV VIS 1202 SHIMADZU (λ = 410 nm)
Azot azotynowy	gN/m ³	PN – 73 C – 04576/o6	Metoda kolorymetryczna z kwasem sulfanilowym i 1-naftyloaminą Aparatura: spektrofotometr UV VIS 1202 SHIMADZU (λ = 520 nm)
Azot azotanowy	gN/m ³	PN – 82 C – 04576/08	Metoda kolorymetryczna z salicylanem sodowym Aparatura: spektrofotometr UV VIS 1202 SHIMADZU (λ = 410 nm)
Glin	gAl/m ³	PN – 92 C – 04605/02	Metoda kolorymetryczna z eriochromocyjaniną R Aparatura: spektrofotometr UV VIS 1202 SHIMADZU (λ = 535 nm)

Wskaźnik jakości wody	Jednostka	Numer normy	Rodzaj metody, aparatura pomiarowa
Twardość wapniowa	° tw	PN – 91 C – 04551/01	Metoda miareczkowania wersenianem dwusodowym wobec mureksydu
Twardość magnezowa	° tw	PN – 71 C – 04554/10	Metoda miareczkowania wersenianem dwusodowym wobec czerni eriochromowej T
Twardość ogólna	° tw	PN – 71 C – 04554/02	Metoda miareczkowania wersenianem dwusodowym wobec czerni eriochromowej T
Tlen rozpuszczony	gO ₂ /m ³	PN- EN 25813: 1992 PN – ISO 5813: 1983	Metoda jodometryczna
Siarczany	g/m ³	PN – 74 C – 04566/09	Metoda wagowa
Mangan	gMn/m ³	PN – 92 C – 04590/03	Metoda kolorymetryczna, nadmanganianowa Aparatura: spektrofotometr UV VIS 1202 SHIMADZU (λ = 525 nm)
Żelazo	gFe/m ³	PN – 73 C – 04586/03	Metoda kolorymetryczna z 1,10-fenantroliną Aparatura: spektrofotometr UV VIS 1202 SHIMADZU (λ = 510 nm)
Substancje humusowe	g/m ³	PN – 74 C – 04558	Metoda kolorymetryczna Aparatura: spektrofotometr UV VIS 1202 SHIMADZU (λ = 350 nm)
Fenol	g/m ³	PN – 72 C – 04602/02/03	Metoda kolorymetryczna z 4-aminoantypiryną Aparatura: spektrofotometr UV VIS 1202 SHIMADZU (λ = 500 nm)
Chemiczne Zapotrzebowanie Tlenu ChZT	gO ₂ /m ³	PN – 85 C – 04578/02	Metoda miareczkowania z nadmanganianem potasu
Ogólny Węgiel Organiczny, OWO	gC/m ³	PN – C – 04633-3	Metoda termiczna Aparatura: analizator TOC – 5050 SHIMADZU
Związki organiczne UV 254	-	PN – 84 C – 04572	Metoda spektrofotometrii w nadfiolecie Aparatura: spektrofotometr UV VIS 1202 SHIMADZU (λ = 254 nm)

W przypadku roztworów modelowych analizowano zmiany stężenia fenolu, mętności, barwy, utlenialności, OWO, absorbancji UV 254, pH i zasadowości. Ze względu na zastosowanie jako koagulantu siarczanu glinowego, mierzono poziom glinu.

Analiza naturalnej wody podziemnej obejmowała także pomiar żelaza ogólnego i manganu.

Oznaczenie zawartości związków organicznych metodą spektrofotometrii w nadfiolecie, poprzez bezpośredni pomiar spektrofotometryczny przy długości fali 254 nm jest wciąż niedocenianym parametrem, jednak pozwala na oznaczenie zawartości rozpuszczonych w wodzie związków organicznych, głównie aromatycznych (np. benzenu, toluenu, fenoli). Nie obejmuje ona jednak wszystkich związków organicznych występujących w wodzie, zwłaszcza niektórych węglowodorów alifatycznych [106]. Nie mniej jednak może on stanowić dobry parametr szacujący stopień zanieczyszczenia wody związkami organicznymi [107].

Wszystkie oznaczenia kolorymetryczne wykonano na spektrofotometrze SPEKOL UV VIS 1202 japońskiej firmy Shimadzu, w oparciu o krzywe kalibracyjne, wykonane wcześniej zgodnie z obowiązującymi normami [106] i zakodowane w pamięci analizatora. Stosowano kuwety szklane i kwarcowe o długości drogi optycznej równej 5 centymetrów. W urządzeniu wykorzystano lampę wolframową, z wyjątkiem pomiarów prowadzonych przy długości fali $\lambda = 254$, do których korzystano z lampy deuterowej.

Mętność oznaczano na mętnościomierzu 2100N IS Turbidimeter firmy Hach.

Odczyn mierzono jonomierzem PX-PROCESSOR PM-600 (TMS ELECTRONICS) z pehametryczną elektrodą zespoloną EsAgP-309 (Eurosensor Gliwice) oraz czujnikiem temperatury typu ETP/Pt-100A. Elektrode kalibrowano każdorazowo przed rozpoczęciem pomiarów, stosując trzy roztwory buforowe o wartościach pH równych 4,00, 7,00 i 9,22. Wykorzystany w pomiarach pH-metr posiadał automatyczną kompensację zmian temperatury przy pomiarze odczynu.

Całkowity węgiel organiczny oznaczano metodą termiczną na aparacie TOC-5050 firmy Shimadzu. Spalanie mierzonych prób prowadzono na katalizatorze platynowym w atmosferze tlenu, pod ciśnieniem 0.5 MPa. Próby do oznaczenia OWO przygotowywano zgodnie z obowiązującymi wytycznymi [106].

Przy odważaniu zadanych ilości poszczególnych związków w stanie stałym posługiwano się wagą analityczną Sartorius, typ AC121S.

Testy porcjowe w warunkach dynamicznych wykonywano z zastosowaniem wytrząsarki uniwersalnej typ WU-4, firmy Premed.

Koagulacja objętościowa realizowana była w koagulatorze PB-700TM Jar tester firmy Philipps 9 Bird.

Do sporządzenia roztworów modelowych o zmiennych stężeniach używano roztworów roboczych fenolu i substancji humusowych.

Roztwór roboczy fenolu cz.d.a. firmy Bucuresti otrzymywano, odważając na wadze analitycznej 1,000 g fenolu i rozpuszczając naważkę w wodzie destylowanej, w kolbie miarowej o pojemności 1,00 dm³. Zmienne stężenia fenolu uzyskiwano poprzez rozcieńczanie roztworu roboczego bezpośrednio przed rozpoczęciem doświadczeń.

Roztwór roboczy substancji humusowych cz.d.a. firmy Aldrich otrzymywano odważając na wadze analitycznej 10,000 g SH i rozpuszczając naważkę w kolbie miarowej o pojemności 1,00 dm³. Zmienne stężenia SH uzyskiwano tak jak i w przypadku fenolu przez rozcieńczanie.

Roztwór roboczy koagulantu otrzymywano odważając na wadze analitycznej 10,000 gramów siarczanu glinu i rozpuszczając naważkę w kolbie miarowej o pojemności 1,00 dm³.

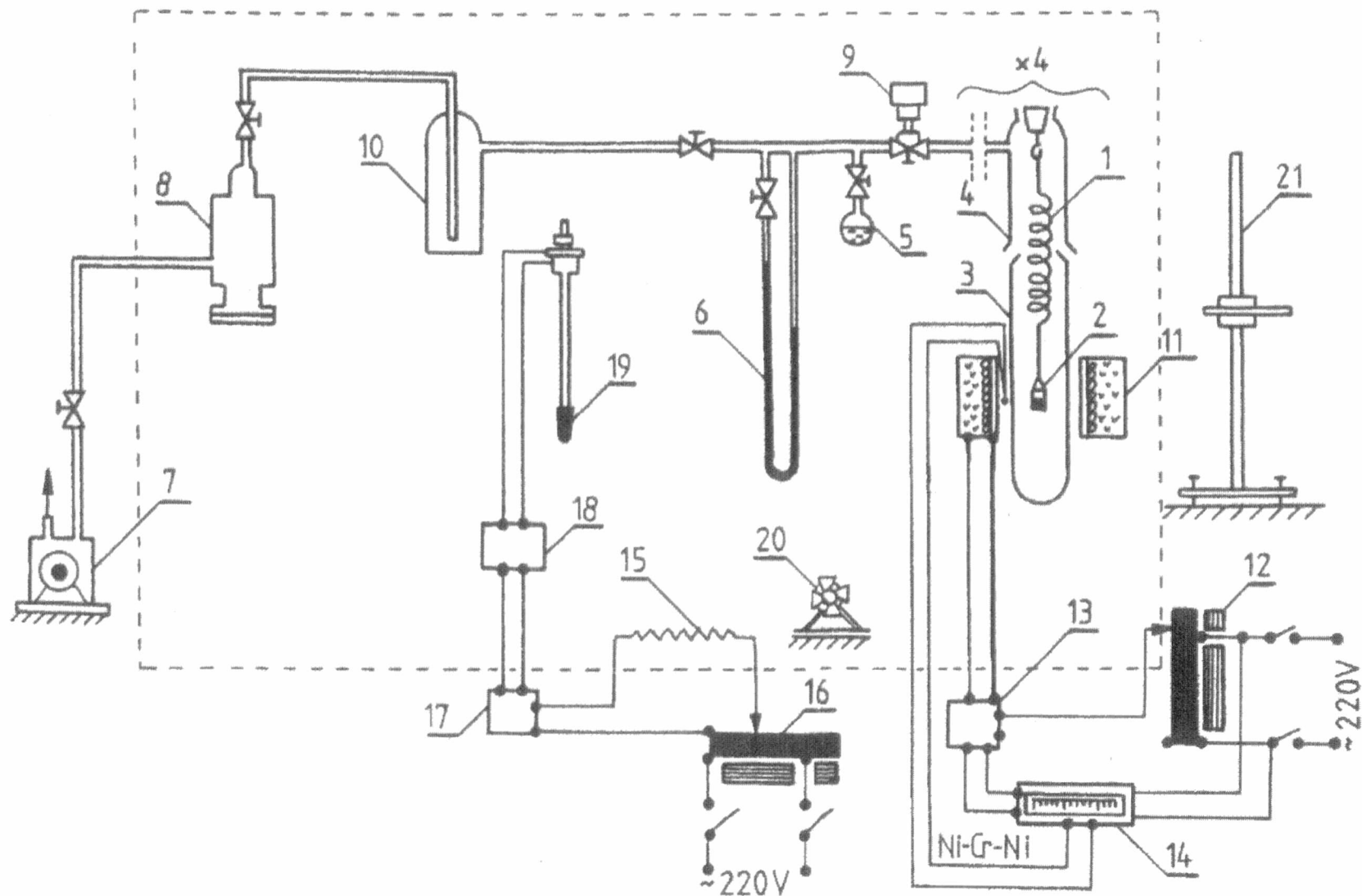
Wszystkie roztwory robocze przechowywano w chłodnym, ciemnym miejscu.

7.2.1. Badania struktury kapilarnej węgla aktywnego i osadów pokoagulacyjnych

Badania struktury kapilarnej badanych osadów pokoagulacyjnych i węgla aktywnego Chemviron Carbon przeprowadzono w wysokopróżniowej aparaturze grawimetrycznej w Instytucie Chemii i Technologii Nafty i Węgla Politechniki Wrocławskiej, zakładając cylindryczny kształt porów obu materiałów.

7.2.1.1. Grawimetryczna aparatura sorpcyjna

Na rysunku 11 przedstawiono schemat grawimetrycznej aparatury sorpcyjnej. Podstawowym elementem tego urządzenia pomiarowego jest sprężyna kwarcowa (1) (waga McBaina-Bakra) o czułości około 400 mm/g, umieszczona w szklanej rurze, w aparaturze próżniowej. Próbkę adsorbentu: węgla aktywnego lub osadu pokoagulacyjnego o masie kilku gram umieszczono w koszyczku (2) ze szkła, podwieszonego do sprężyny kwarcowej, znajdującej się w szklanej rurze.



Rysunek 11. Wysokopróżniowa grawimetryczna aparatura sorpcyjna z wagami typu Mc Baina-Bakra

Rura ta składa się z dwóch części (3) i (4), połączonych szlifem umożliwiającym wymianę badanych prób. Rura połączona jest odpowiednim systemem kanałów z pojemnikiem (5) na adsorbat oraz z różnicowym manometrem rtęciowym (6). Próżnię wytwarzano za pomocą pompy olejowej rotacyjnej (7), a następnie pompy olejowej dyfuzyjnej (8). W skład aparatury wchodzi także próżniomierz oporowy (9) oraz wymrażarka (10). Przed pomiarem sorpcji próbę poddawano odgazowaniu przez ogrzewanie za pomocą elektrycznych pieców oporowych (11) zasilanych przez autotransformator (12). Termoelement umieszczony na zewnątrz rury i połączony z układem termoregulacyjnym (13,14) pozwalał na kontrolę utrzymania stałej temperatury odgazowania. Temperaturę i czas odgazowania dobierano tak, aby w badanej próbce adsorbentu nie zaszły zmiany struktury w wyniku jej ogrzewania, natomiast z powierzchni ciała stałego zostały uwolnione zaadsorbowane na niej cząsteczki gazów. Po procesie odgazowania, piecyki zdejmowano, a przestrzeń aparaturową, obudowaną szkłem organicznym, termostatowano za pomocą termowentylatora (15). Wentylator zasilany jest autotransformatorem (16), połączonym stycznikiem (17) i przekaźnikiem elektrycznym (18) z termometrem kontaktowym (19). Dodatkowy wentylator (20) poprawiał termostatyzację. Po ustaleniu się temperatury w przestrzeni adsorpcyjnej, za pomocą katatometru (21), odczytywano położenie końcówek sprężyn względem stałego punktu i dozowano pary adsorbentu za pomocą odpowiedniego zaworu. Kolejne punkty adsorpcyjne izoterm wyznaczono poprzez wpuszczenie odpowiedniej ilości par adsorbentu i odczytaniu wydłużenia sprężyn oraz ciśnienia, po osiągnięciu przez układ adsorbat - adsorbent stanu równowagi. Po wyznaczeniu gałęzi adsorpcji, wyznaczono gałąź desorpcji usuwając nadmiar zaadsorbowanego adsorbentu przy pomocy pompy próżniowej. Następnie odczytywano położenie sprężyn w stanie równowagi oraz ciśnienie równowagowe [45].

7.2.2. Pomiar lepkości osadów pokoagulacyjnych

Badania właściwości reologicznych wybranych osadów prowadzono w Instytucie Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej, na lepkościomierzu rotacyjnym Rheotest 2, niemieckiej firmy VEB Prüfgerate – Werk Medingen, wyposażonym w cylindry współosiowe i urządzenie stożek – płytka.

7.2.2.1. Lepkościomierz Rheotest 2

Rheotest 2 posiada pięć cylindrów wewnętrznych i dwa zewnętrzne, co umożliwia pomiar także małych lepkości (zakres pomiarowy określania lepkości pozornych od 1 cP do $1.8 \cdot 10^7$ cP).

Nieruchome cylindry zewnętrzne wykonano jako zbiorniki, natomiast ruchome cylindry wewnętrzne jako wirujące i współosiowo usytuowane walce. Poszczególne zestawy cylindrów różnią się wartościami stosunku promieni R_w do R_z .

Lepkościomierz ma dwa zakresy pomiarowe I i II oraz dwadzieścia cztery prędkości obrotowe, które można nastawiać skokowo, bez zatrzymywania silnika. Gradienty prędkości zostały podane przez producenta. Tabele 10 i 11 przedstawiają wartości stałych lepkościomierza z , stosunek promienia cylindra wewnętrznego do promienia cylindra zewnętrznego oraz gradienty prędkości odpowiadające określonym pozycjom Rheotestu 2. Zakładając brak poślizgu, wyniki uzyskane przy zastosowaniu któregośkolwiek z zestawów cylindrów powinny należeć do tej samej krzywej płynięcia [63].

Tabela 10. Wartości stałych lepkościomierza z i R_w/R_z dla poszczególnych promieni

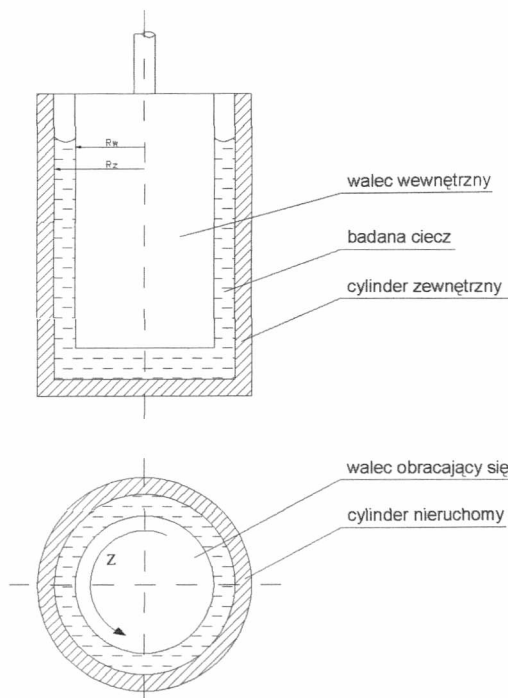
Rodzaj cylindra	Stała z dla zakresu		Stosunek promieni R_w/R_z
	I	II	
N	0,317	3,16	0,98
S1	0,56	5,66	0,98
S2	0,58	5,75	0,94

Tabela 11. Wartości gradientów prędkości dla poszczególnych pozycji lepkościomierza

Pozycja Rheotestu	12a	11a	12b	10a	11b	9a	10b	8a	9b	7a	8b	6a
Gradient prędkości dv/dr [1/s]	1312	729	656	437	364	243	218	145	121	81	72,9	48,6

Pozycja Rheotestu	7b	5a	6b	4a	5b	3a	4b	2a	3b	1a	2b	1b
Gradient prędkości dv/dr [1/s]	40,5	27	24	16,2	13,5	9	8,1	5,4	4,5	3	2,7	1,5

Schemat zastosowanego lepkościomierza przedstawia rysunek numer 12 [63].



Rysunek 12. Schemat lepkościomierza o cylindrach współosiowych

7.2.2.2. Zasada przeprowadzania pomiaru lepkości, metoda szacowania lepkości plastycznej.

Badany osad tak wprowadzano do lepkościomierza aby wypełniał szczelinę pierścieniową pomiędzy bocznymi powierzchniami cylindra wewnętrznego i zewnętrznego.

Cylindry wewnętrzne wprawiano w ruch obrotowy przy pomocy silnika synchronicznego, zasilanego prądem zmiennym o stałej częstotliwości. Zmianę szybkości obrotowej cylindrów wewnętrznych uzyskiwano za pomocą podwójnej szybkości obrotowej silnika oraz dwunastostopniowej przekładni. Następnie odczytywano wartości kąta wychylenia α w radianach i obliczano wartości naprężeń stycznych ze wzoru:

$$\tau = z \cdot \alpha \quad (7.1)$$

w którym:

τ - naprężenie styczne, $[\text{N/m}^2]$

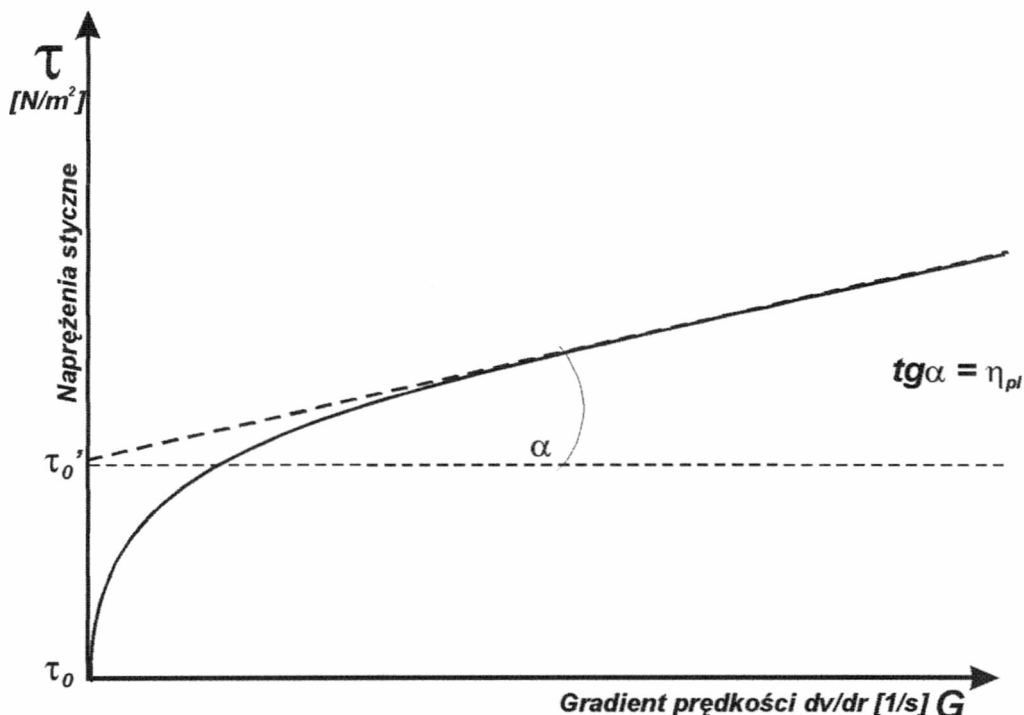
z – stała lepkościomierza, zależna od zastosowanego układu cylindrów oraz zakresu pomiarowego.

Wartości gradientów prędkości i odczyt kąta wychylenia, po uwzględnieniu stałej lepkościomierza, nanoszona na wykres i wykreślano krzywe płynięcia. Metodą graficzną,

wyznaczano styczną do krzywej płynięcia i odczytywano wielkość kąta α . Lepkość plastyczną obliczano z zależności [63 - 65]:

$$\operatorname{tg} \alpha = \eta_{pl} \quad (7.2)$$

Na rysunku 13 przedstawiono graficzną metodę szacowania lepkości plastycznej w oparciu o model Binghama.



Rysunek 13. Graficzna metoda szacowania lepkości plastycznej.

7.2.3. Metoda wykonania widma substancji humusowych

Widmo, wykorzystanych w badaniach substancji humusowych, uzyskano przy pomocy spektrofotometru 2000 FT – IR z mikroskopem firmy Perkin-Elmer. Pomiar został przeprowadzony w laboratorium spektroskopii w podczerwieni, świetle widzialnym i ultrafioletowym Instytutu Chemii Organicznej, Biochemii i Biotechnologii Politechniki Wrocławskiej.

Utartą próbkę substancji humusowych o równomiernym rozdrobnieniu zmieszano z halogenkiem metalu alkalicznego (bromkiem potasu) i tak przygotowaną mieszaninę sprasowano w płytkę. Ciężar próbki stanowił 1% całkowitego ciężaru płytki (pastylki).

Następnie sprasowaną płytkę umieszczono w specjalnym uchwycie, umocowano w spektrofotometrze i wykonano jej widmo.

Badana próbka została poddana naświetlaniu w pełnym zakresie promieniowania IR. W wyniku selektywnej absorpcji promieniowania o odpowiedniej częstotliwości nastąpił wzrost energii oscylacyjno-rotacyjnej cząsteczek. Uzyskano pasmo absorpcji w podczerwieni w zakresie długości fal odpowiadających energii absorbowanej przez cząsteczkę.

7.3. Dobór koagulantu

W koagulacji substancji humusowych najczęściej stosuje się sole glinu i żelaza, zwłaszcza siarczan glinowy i siarczan żelazowy. Świderska wysoka efektywność procesu uzyskała stosując jako koagulant azotan glinowy [92]. Magravite wykazał dużą skuteczność siarczanu glinowego, na skutek zmniejszania przez jony SO_4^{2-} rozpuszczalności powstającego wodorotlenku glinu $\text{Al}(\text{OH})_3$ [108].

Siarczan glinowy jest bardzo rozpowszechniony w koagulacji wód, niezależnie od jej składu i sposobu prowadzenia procesu uzdatniania. Sole żelazowe mimo, że są tańsze i tworzą lepiej sedimentujące kłaczkę, są rzadziej stosowane w koagulacji wód barwnych, ponieważ mogą powodować wzrost barwy w wyniku działania chelatującego (tworzą kompleksy z zanieczyszczeniami) [2]. Świderska wykazała w swoich badaniach nad procesem usuwania substancji humusowych w procesie koagulacji, większą przydatność koagulantu glinowego niż koagulantu żelazowego. Potwierdziła, że rozpuszczone związki humusowe tworzą z jonami żelaza Fe^{3+} barwne połączenia [92] a koagulant glinowy nie powoduje zwiększenia intensywności barwy oczyszczanych roztworów nawet w zakresie nieoptymalnego odczynu [109].

W niniejszej pracy, zastosowano siarczan glinu ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$), rezygnując z wykorzystania innych koagulantów, opierając się na doniesieniach literaturowych, z których wynika, że w znacznym stopniu pozwala on na zmniejszenia zawartości domieszek organicznych [1, 2, 14, 25].

Mechanizm usuwania substancji humusowych z zastosowaniem siarczanu glinu polega według Rebhuna polega głównie na zobojętnieniu ujemnych ładunków anionów organicznych przez dodatnie jony i związki glinu powstające w środowisku kwaśnym [89]. Jony Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ i $\text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{4+}$ reagują z anionami organicznymi, tworząc nierozpuszczalne lub trudno rozpuszczalne połączenia, które następnie w prosty sposób mogą

być usuwane z roztworu [89]. Dawka koagulantu potrzebna do skutecznego usunięcia z wody związków humusowych zależy od stopnia ich dysocjacji i odczynu wody [1, 2, 25, 92].

Korygując odczyn można znacznie obniżyć zużycie reagenta, uzyskując takie same lub lepsze efekty. Obniżenie pH wody przed procesem powoduje jednak wzrost charakteru korozyjnego wody po procesie i potrzebę wiązania agresywnego dwutlenku węgla (dawką wapna). W niniejszej pracy koagulacja była prowadzona przy odczynie naturalnym roztworów. Nie korygowano pH, ponieważ zamierzeniem było określenie skuteczności koagulacji objętościowej przy naturalnym odczynie badanych roztworów i porównanie jej skuteczności z koagulacją zachodzącą w złożu węgla aktywnego. Według obowiązujących norm odpowiedni dla soli glinu przedział wartości pH mieści się w zakresie od 6,0 do 7,3 [106].

7.4. Metoda aproksymacji danych doświadczalnych

W niniejszej pracy przeprowadzono szereg aproksymacji danych doświadczalnych metodą Levenberga – Marquardta, opartą na minimalizacji wartości parametru statystyki χ^2 . Przy poprawnie założonych parametrach początkowych, po każdej iteracji, następuje obniżenie wartości parametru χ^2 . Przyjęto standardową wartość poziomu ufności równą 0,95 [110]. Jako wynik przeprowadzonej iteracji podawano wartości wyznaczonych parametrów funkcji opisujących przebieg zjawisk wraz z odchyleniami oraz następujące parametry statystyczne:

- parametr statystyki, χ^2 ,
- współczynnik korelacji, R
- współczynnik determinacji, r^2

W niektórych przypadkach podawano także wartość odchylenia standardowego SD.

Rozkład zmiennej losowej chi-kwadrat o funkcji gęstości z ν stopniami swobody definiuje się jako rozkład statystyki

$$X^2 = \sum_{i=1}^n \left(\frac{X_i - m}{\sigma} \right)^2 \quad (7.3)$$

gdzie $X_i (i = 1, 2, \dots, n)$ są niezależnymi zmiennymi losowymi mającymi jednakowy rozkład $N(m, \sigma)$. Liczba stopni swobody wynosi w tym przypadku $\nu = n$.

Współczynnik korelacji (parametr rozkładu dwuwymiarowego) charakteryzuje zależność między dwiema zmiennymi losowymi i może być wyznaczony z następującego wzoru:

$$R = \frac{\text{cov}(X, Y)}{D(X)D(Y)} \quad (7.4)$$

gdzie:

$\text{cov}(X, Y)$ – kowariancja zmiennych,

$D(X), D(Y)$ – odchylenia standardowe odpowiednich rozkładów brzegowych

Współczynnik korelacji R przyjmuje wartości z przedziału $\langle -1, 1 \rangle$. Jeśli $R = 0$ to znaczy, że zmienne X, Y są nieskorelowane. Zakłada się, że korelacja między dwoma zmiennymi jest niewyraźna jeżeli $R < 0,3$, średnia gdy R zawiera się w przedziale $0,3 < R < 0,5$, wyraźna jeżeli $R > 0,5$. Interpretacja ta odnosi się także do ujemnych wartości współczynnika korelacji [110, 111].

Kwadrat współczynnika korelacji nazywany jest współczynnikiem determinacji. Współczynnik determinacji jest miarą dopasowania hiperpłaszczyzny regresji, wyznaczonej metodą najmniejszych kwadratów, do danych empirycznych i może być obliczony w oparciu o następujące równanie:

$$r^2 = \frac{\sum_{i=1}^n \left(\hat{Y}_i - \bar{Y} \right)^2}{\sum_{i=1}^n \left(Y_i - \bar{Y} \right)^2} = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n \left(Y_i - \hat{Y}_i \right)^2}{\sum_{i=1}^n \left(Y_i - \bar{Y} \right)^2} \quad (7.5)$$

gdzie:

$\hat{Y}_i$ - wartości teoretyczne zmiennej zależnej, wyznaczone na podstawie dopasowanej hiperpłaszczyzny

Wartość r^2 zawiera się w przedziale $\langle 0, 1 \rangle$ i określa jak część obserwowanej w próbie zmienności zmiennej zależnej jest wyjaśniona regresją (liniową) względem wszystkich zmiennych niezależnych jednocześnie. Jeśli $r^2 = 1$, wszystkie punkty empiryczne leżą na hiperpłaszczyźnie, a więc dopasowanie jest doskonałe. Jeśli $r^2 = 0$, to wtedy $\hat{Y}_i = \bar{Y}$ dla wszystkich i , zatem zmienne niezależne uwzględnione w modelu nie wnoszą żadnych informacji o wartościach zmiennej Y [110].

Odchylenie standardowe określa o ile wszystkie pomiary danego przypadku różnią się średnio od jego średniej arytmetycznej i wyrażone jest wzorem:

$$s = \sqrt{s^2} \quad (7.6)$$

w którym:

s^2 – wariancja pomiarów

Wariancja jest to średnia arytmetyczna z kwadratów odchyleń poszczególnych pomiarów od ich średniej arytmetycznej.

$$s^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2 \quad (7.7)$$

W przeprowadzonych aproksymacjach danych doświadczalnych tak prowadzono dopasowanie aby współczynnik determinacji był nie mniejszy niż 0,95 [110, 111].

8. SPOSÓB REALIZACJI BADAŃ

Założony cel pracy realizowano w trzech etapach. W etapie pierwszym sformułowano matematyczny model procesu. W etapie drugim ustalono parametry technologiczne procesów jednostkowych oczyszczania wody, których superpozycja stanowi efekt koagulacji kontaktowej w warstwie węgla aktywnego. W etapie trzecim przeprowadzono kalibrację i weryfikację modelu w układach z roztworami modelowymi i wodą naturalną.

Etap drugi obejmował:

- określenie struktury porowatej i granulometrii węgla aktywnego,
- ustalenie parametrów kinetyki i statyki adsorpcji fenolu i substancji humusowych z ich roztworów jednoskładnikowych z mieszaniny oraz związków organicznych, mierzonych poziomem OWO, z wody naturalnej,
- ustalenie parametrów procesu koagulacji objętościowej roztworów modelowych o zróżnicowanej barwie i parametrów tego procesu dla naturalnej wody podziemnej,
- określenie struktury porowatej, powierzchni, objętości właściwej oraz właściwości reologicznych i uwodnienia osadów pokoagulacyjnych,
- ustalenie zdolności adsorpcyjnej osadu zawieszonego w stosunku do adsorbentu modelowego i adsorbentu mierzonego jako OWO w przypadku wody naturalnej,
- ustalenie parametrów izotermy adsorpcji fenolu i związków organicznych mierzonych jako OWO na wybranym węglu aktywnym, wyznaczonych w układach z ciągłym dawkowaniem adsorbentu, które były następnie wykorzystane do kalibracji modelu,
- ustalenie długości cykli filtracji.

Przeprowadzono także modyfikację procesu koagulacji w złożu sorpcyjnym, polegającą na czasowym włączaniu i wyłączaniu dawkowania koagulantu oraz porównano efektywność zaproponowanej technologii z sekwencją procesów: koagulacja w warstwie osadu zawieszonego, filtracja, adsorpcja.

8.1. Koagulacja objętościowa

Koagulację objętościową prowadzono w reaktorach o objętości 2 dm³, stosując 3 minuty szybkiego mieszania z intensywnością 200 obrotów na minutę ($G = 220 \text{ s}^{-1}$) i 30 minut wolnego mieszania z intensywnością 30 obrotów na minutę ($G = 20 \text{ s}^{-1}$). Po procesie koagulacji, badana woda poddawana była jednogodzinnej sedymentacji. Mętność oznaczano w próbach zdekantowanych. Pozostałe oznaczenia wykonywano w

próbach przesączonych przez sączki bibułowe średniej gęstości. Wykonywano dwa równoległe oznaczenia. Za wyniki przyjmowano średnią arytmetyczną oznaczeń wybranego wskaźnika, różniących się między sobą nie więcej niż $\pm 10\%$ wyniku większego.

8.2. Testy procesu adsorpcji w układzie porcjowym

8.2.1. Testy porcjowe adsorpcji bez doprowadzania adsorbentu do układu

Wykonano następujące rodzaje testów porcjowych bez doprowadzania świeżego adsorbentu do układu:

- Test **SF** - kontakt roztworu o różnym początkowym stężeniu fenolu z różnymi dawkami węgla aktywnego bez mieszania zawartości reaktora,
- Test **DF** - kontakt roztworu o różnym początkowym stężeniu fenolu z różnymi dawkami węgla aktywnego z mieszaniem zawartości reaktora,
- Test **SFSH** – kontakt roztworu o różnym początkowym stężeniu fenolu i substancji humusowych z różnymi dawkami węgla aktywnego bez mieszania zawartości reaktora (badania adsorpcji fenolu),
- Test **DFSH** - kontakt roztworu o różnym początkowym stężeniu fenolu i substancji humusowych z różnymi dawkami węgla aktywnego z mieszaniem zawartości reaktora (badania adsorpcji fenolu),
- Test **SSH** - kontakt roztworu o stałym początkowym stężeniu substancji humusowych z różnymi dawkami węgla aktywnego bez mieszania zawartości reaktora,
- Test **DSH** - kontakt roztworu o stałym początkowym stężeniu substancji humusowych z różnymi dawkami węgla aktywnego z mieszaniem zawartości reaktora,
- Test **SSHF** – kontakt roztworu o różnym początkowym stężeniu substancji humusowych i fenolu z różnymi dawkami węgla aktywnego bez mieszania zawartości reaktora (badania adsorpcji substancji humusowych),
- Test **DSHF** - kontakt roztworu o różnym początkowym stężeniu substancji humusowych i fenolu z różnymi dawkami węgla aktywnego z mieszaniem zawartości reaktora (badania adsorpcji substancji humusowych),

Pierwsze litery S lub D opisują warunki prowadzenia danego testu: S – warunki statyczne (bez mieszania zawartości reaktora), D - warunki dynamiczne (mieszanie reaktora). Następujące po nich litery F, SH, FSH lub SHF oznaczają: F - adsorpcja fenolu z roztworu jednoskładnikowego, SH – adsorpcja substancji humusowych z roztworu jednoskładnikowego, FSH – adsorpcja fenolu z roztworu dwuskładnikowego stanowiącego mieszaninę fenolu i substancji humusowych, SHF – adsorpcja substancji humusowych z roztworu dwuskładnikowego stanowiącego mieszaninę fenolu i substancji humusowych. Pierwsza cyfra następująca po literach, określa wielkość dawki adsorbentu (1 – 2 gramy, 2 – 4 gramy, 3 – 8 gramów i 4 - 16 gramów), a druga, wielkość stężenia w danej serii testów.

Przed rozpoczęciem testów węgiel hydratyzowano wodą redestylowaną i odpłukiwano frakcje pyłu węglowego.

Do ciemnych butelek o pojemności jednego litra wprowadzano określone dawki węgla aktywnego (2, 4 8 i 16 gramów), naważone w stanie powietrznie suchym, a następnie dodawano roztwór modelowy o określonym początkowym stężeniu danego adsorbentu (fenol, substancje humusowe lub roztwór stanowiący mieszaninę tych dwóch związków organicznych). Testy kinetyki i statyki adsorpcji realizowane były w układach porcjowych w systemach z mieszaniem i bez mieszania.

Krzywe kinetyczne i izotermę adsorpcji przedstawiono w załącznikach do pracy.

Wykonano także badania skuteczności adsorpcji zanieczyszczeń w testach porcjowych z mieszaniem zawartości reaktora, dla naturalnej wody podziemnej, dla czterech różnych dawek węgla (2, 4, 8 i 16 gramów). Zastosowano analogiczne oznaczenia rodzajów testów jak w przypadku roztworów modelowych, wprowadzając jedynie skrót WN (woda naturalna), w miejsce F (fenol) i SH (substancje humusowe).

8.2.2. Testy porcjowe adsorpcji z doprowadzaniem adsorbentu do układu

W próbie porcjowej trudno jest zasymulować warunki procesu zbliżone do tych jakie panują w układzie przepływowym. Odpowiednikiem objętości przefiltrowanej wody jest objętość próby porcjowej, masa adsorbentu stanowiąca złożę - odpowiada dawce adsorbentu, a stężenie w odpływie po filtrze – jest odpowiednikiem stężenia równowagowego. W celu zintensyfikowania symulacji warunków panujących w złożu wprowadzono element doprowadzania świeżego adsorbentu do układu. Testy przeprowadzono w warunkach statycznych, bez mieszania zawartości reaktora.

Do ciemnych butelek o pojemności jednego litra wprowadzano określone dawki węgla aktywnego (20 gramów), naważone w stanie powietrznie suchym, a następnie dodawano roztwór modelowy (1 dm^3) o określonym początkowym stężeniu fenolu (4, 6 i 8 g/m^3). Po 24 godzinach przeprowadzano pomiar stężenia adsorbentu w roztworze, następnie usuwano cały roztwór i znowu wprowadzano taką samą jego objętość, zawierającą jednakowe stężenie fenolu. Proces prowadzono do momentu kiedy wzrost stężenia adsorbentu w roztworze stał się zauważalny, a więc kiedy skuteczność sorpcji zaczęła maleć na skutek wyczerpywania się pojemności sorpcyjnej węgla. Na podstawie uzyskanych rezultatów określono krzywą trendu zmian stężenia a następnie wyznaczono izotermę adsorpcji fenolu. Testy oznaczono w następujący sposób: S Fenol 1, S Fenol 2 i S Fenol 3. Litera S oznacza warunki statyczne, natomiast cyfry 1, 2 i 3 początkowe stężenie fenolu, odpowiednio: 4, 6 i 8 g/m^3 .

Przez analogię przebiegu izoterm w układzie bez ciągłego i z ciągłym doprowadzaniem adsorbentu do układu, oszacowano parametry izoterm sorpcji związków organicznych mierzonych jako OWO dla układu: naturalna woda podziemna z ujęcia w Koźminie Wielkopolskim – węgiel aktywny Chemviron Carbon.

8.3. Testy w układzie przepływowym

Badania w układzie przepływowym prowadzono w szklanych kolumnach filtracyjnych. W kolumnie umieszczono złożo węglowe na około 10 – 15 centymetrowej podsypce żwirowej. Filtr zasilano roztworem modelowym z kierunkiem przepływu z dołu do góry. Kształt kolumny filtracyjnej (stożkowate zakończenie w dolnej części) zapewnił dobre ułożenie podsypki żwirowej i równomierne obciążenie powierzchni złoża węglowego.

Zastosowany tu kierunek przepływu z dołu do góry zapewnił dobre ułożenie poszczególnych frakcji o różnej wielkości ziaren (zastosowany węgiel charakteryzuje się nieregularnym kształtem). Dzięki takiemu rozwiązaniu najmniejsze ziarna znajdowały się w górnej części złoża filtracyjnego, a największe na samym dole. Pozwoliło to na zwiększenie wydajności adsorpcji i filtracji.

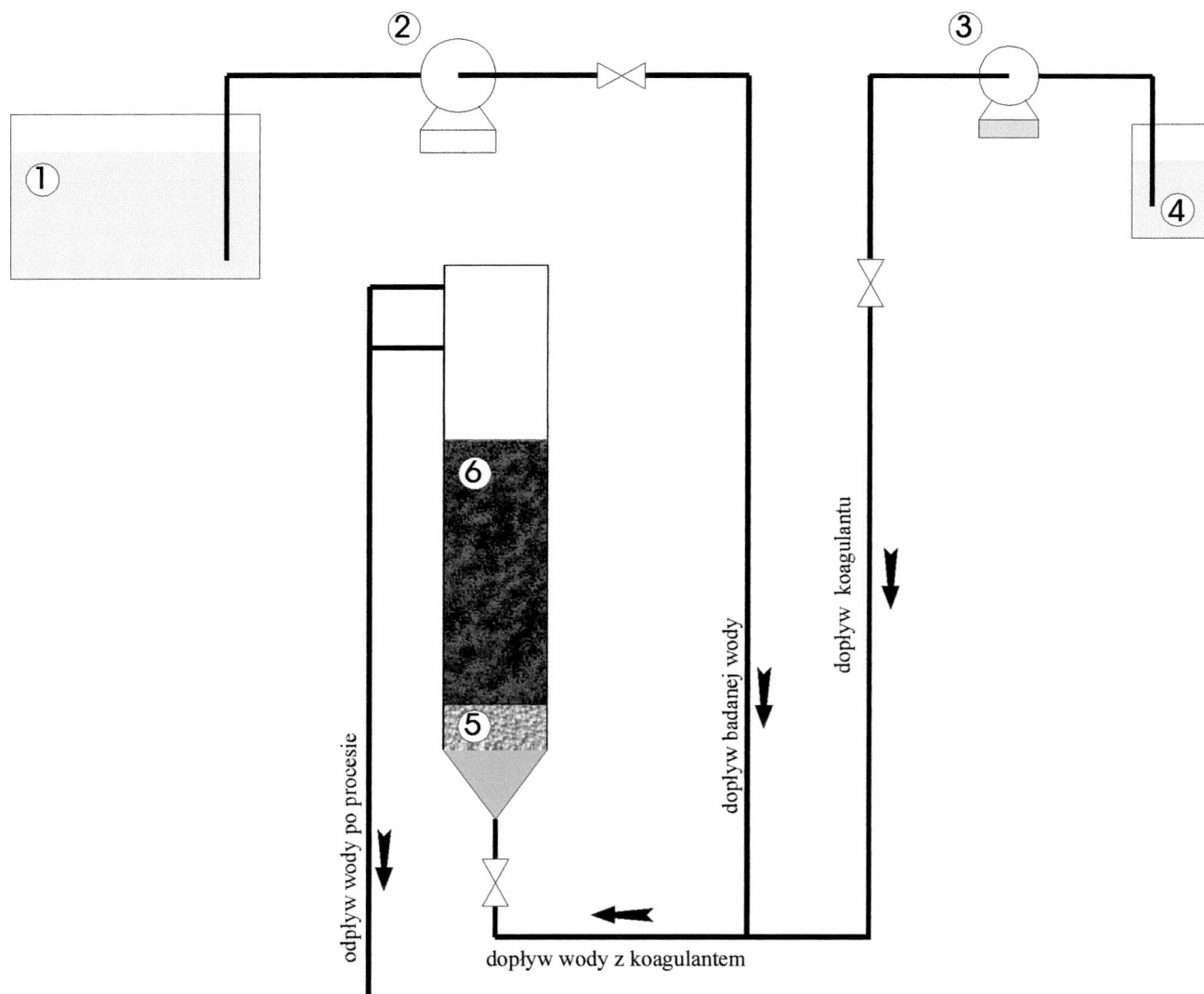
Przy przepływie z góry do dołu zanieczyszczenia mogą powodować szybkie wyczerpywanie się górnej warstwy filtracyjnej, uniemożliwiając jednocześnie pełne wykorzystanie możliwości sorpcyjnych złoża. Prowadzi to do szybkiego wzrostu strat ciśnienia, konieczności częstego płukania złoża, a co się z tym wiąże do wzrostu kosztów eksploatacji układu.

Wielkości obciążeń hydraulicznych złoża węglowego zostały ustalone podczas badań wstępnych. Przeprowadzono liczne analizy z zastosowaniem różnych prędkości przepływu przez złoża filtracyjne w zakresie od 1 do 12 m/h. Założono, że zastosowane w prowadzonych badaniach prędkości filtracji powinny odpowiadać typowym prędkością, zalecanym w literaturze, nie powinny jednak zakłócać prawidłowej pracy złoża (zbyt duża prędkość przepływu może prowadzić do wymywania ziaren złoża, dużej ekspansji podczas pracy) i jednocześnie zapewniać maksymalną pojemność na zanieczyszczenia.

Stosowana prędkość w zakresie 5 – 10 m/h nie wprowadzała złoża w ekspansję. Przy prędkością 12 m/h ekspansja wynosiła około 15 – 20 %. Wynika z tego, że stosując węgiel Chemiron można eksploatować złoża w dość szerokim zakresie prędkości przepływu i nie ma potrzeby stosowania tylko bardzo niskich prędkości filtracji, co wiąże się z niską wydajnością procesu.

Badania weryfikujące matematyczny model koagulacji kontaktowej przeprowadzono na złożu węgla o wysokości warstwy $H = 0,5$ m, stosując przepływ z dołu do góry z prędkością $V_f = 5,5 - 6$ m/h.

Schemat stanowiska badawczego do realizacji testów kolumnowych przedstawiono na rysunku 14. Pompa nr 1 podawała roztwór modelowy na filtr z określoną wydajnością, a w tym samym czasie w przypadku gdy jednocześnie był prowadzony proces koagulacji, pompa perystaltyczna nr 2 podawała odpowiednią dawkę roztworu koagulantu.



OBJAŚNIENIA

1. Zbiornik z roztworem modelowym
2. Pompa perystaltyczna nr 1 (B-05A)
3. Pompa perystaltyczna dozująca koagulant nr 2 (pp 1-05)
4. Zbiornik koagulantu
5. Warstwa podtrzymująca
6. Warstwa filtracyjna (granulowany węgiel aktywny)

Rysunek 14. Schemat stanowiska badawczego

9. REZULTATY BADAŃ WSTĘPNYCH I ANALIZA WYNIKÓW

9.1. Charakterystyka wybranego węgla aktywnego

W niniejszej pracy, testy kolumnowe prowadzono na filtrze kontaktowym ze złożem węglowym, w którym cykl filtracji jest krótszy niż w filtrach konwencjonalnych. Konieczność częstego płukania złoża narażała węgiel na szybkie ścieranie, dlatego zdecydowano się na zastosowanie adsorbentu o dobrej jakości i o dużej wytrzymałości mechanicznej, firmy Chemviron Carbon, typ HKW 1 [112]. Relatywnie duży ciężar właściwy wybranego węgla aktywnego ma także istotne znaczenie w przypadku filtrów zasilanych od dołu. W tym przypadku ciężar właściwy węgla w stanie zhydratyzowanym jest większy do ciężaru wody prawie dwukrotnie (o 90 %).

Granulowany węgiel aktywny produkcji amerykańskiej, firmy Chemviron Carbon, wytwarzany jest na bazie węgla kamiennego. Zewnętrzna powierzchnia ziaren tego sorbentu jest nierówna. Wybrany węgiel aktywny jest produkowany z zachowaniem dużej powierzchni wewnętrznej mogącej adsorbować substancje organiczne zarówno o dużej jak i małej masie cząsteczkowej. Chemviron Carbon uzyskał szerokie zastosowanie w zakładach uzdatniania wody zarówno w USA jak i w Europie [113].

Przeprowadzono badania układu kapilarnego węgla i jego analizę granulometryczną. Sferyczność określono stosunkiem powierzchni cząstek adsorbentu do powierzchni kul zastępczych, to jest kul o tej samej co cząstki objętości. Właściwości węgla aktywnego zastosowanego w badaniach przedstawiono w tabeli 12 [112].

Tabela 12. Charakterystyka zastosowanego węgla aktywnego Chemviron Carbon

Parametr	Jednostka	
Producent	-	Chemviron Company
Kraj pochodzenia	-	USA
Surowiec	-	Węgiel kamienny
Miarodajna średnica ziarna	m	0,002
Porowatość międzyziarnowa	-	0,45
Gęstość ziarna uwodnionego	kg/m ³	1900
Sferyczność ziaren warstwy	-	0,85
Gęstość nasypowa	kg/m ³	445
Całkowita objętość mikroporów i mezoporów	cm ³ /g	0,553
Całkowita powierzchnia właściwa mikroporów i mezoporów	m ² /g	995
Odczyn wyciągu wodnego	-	zasadowy

8.1.1. Charakterystyka układu kapilarnego węgla aktywnego Chemviron Carbon

Uzyskane izotermy adsorpcji dwutlenku węgla oraz adsorpcji i desorpcji par benzenu pozwoliły na obliczenie powierzchni właściwych i objętości ultramikroporów, mikroporów i mezoporów. Zrezygnowano z pomiarów porozymetrycznych pozwalających na określenie pojemności i powierzchni makroporów, ponieważ z doniesień literaturowych wiadomo, że ich wielkość ma znikomy wpływ na całkowitą powierzchnię porów węgla mikroporowatych [45, 61, 114]. Założono, że podstawę struktury kapilarnej węgla Chemviron Carbon stanowią mikro i mezopory.

Charakterystyki układu kapilarnego badanego sorbentu zestawiono w tabelach 13 i 14. Przebieg izoterm sorpcji par (adsorpcji i desorpcji) przedstawiono na rysunkach 15 – 18.

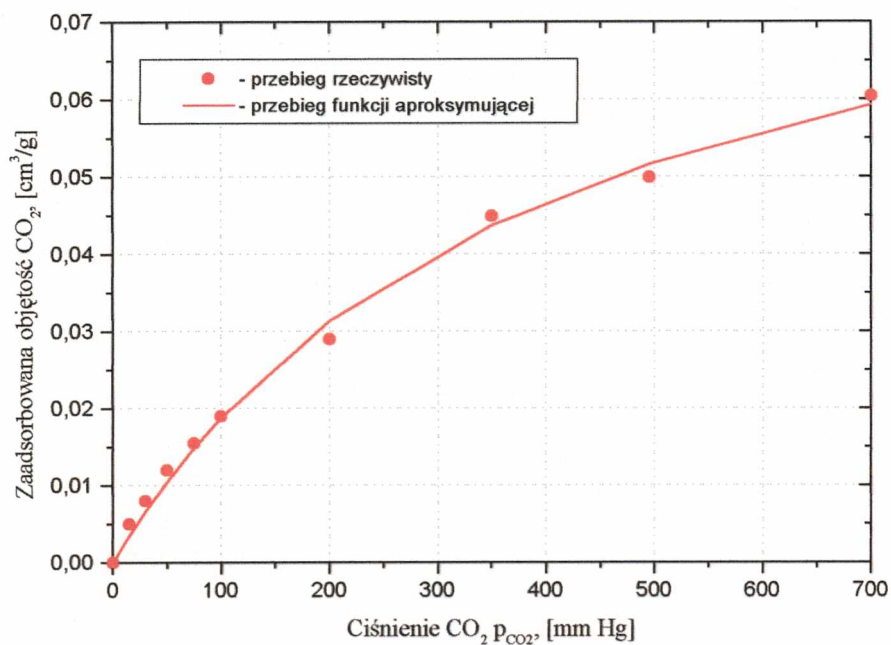
Z izoterm sorpcji dwutlenku węgla i benzenu, w zakresie ciśnień względnych p/p_0 poniżej 0,1, obliczono objętości ultramikraporów (efektywny promień mniejszy od 0,4 nm), to jest mikroporów dostępnych dla cząsteczek dwutlenku węgla, a niedostępnych dla benzenu i mikroporów (efektywny promień większy od 0,4 nm) dostępnych dla benzenu.

Tabela 13. Rozkład powierzchni porów węgla aktywnego Chemviron Carbon

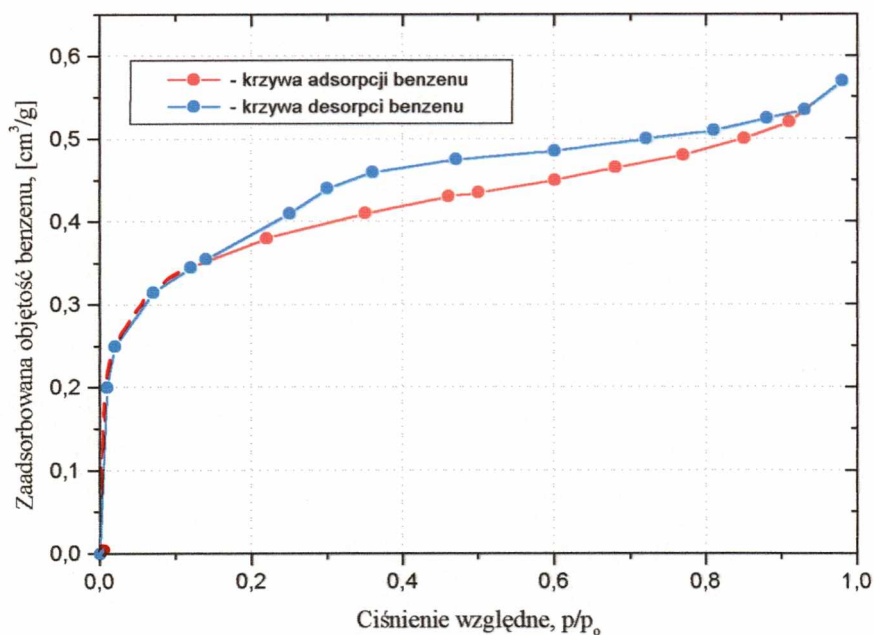
Rodzaj próby	Powierzchnia właściwa porów, m ² /g										
	Mikropory		Mikropory całkowite	Mezopory				Mezopory całkowite	Suma powierzchni mikroporów i mezoporów	S _m , BET	S _o , CO ₂
	CO ₂ < 0,4 nm	C ₆ H ₆ 0,4 – 2 nm	< 2 nm	2 – 3 nm	3 – 5 nm	5 – 10 nm	10 – 50 nm	2 – 50 nm	< 0,4 – 50 nm		
Węgiel świeży	0,0	853,0	853,0	111,5	18,0	10,0	2,2	141,7	995,0	870,0	357,0
Węgiel po procesie adsorpcji	0,0	662,0	662,0	98,0	19,9	7,9	4,6	130,4	793,0	700,0	357,0

Tabela 14. Rozkład objętości porów węgla aktywnego Chemviron Carbon

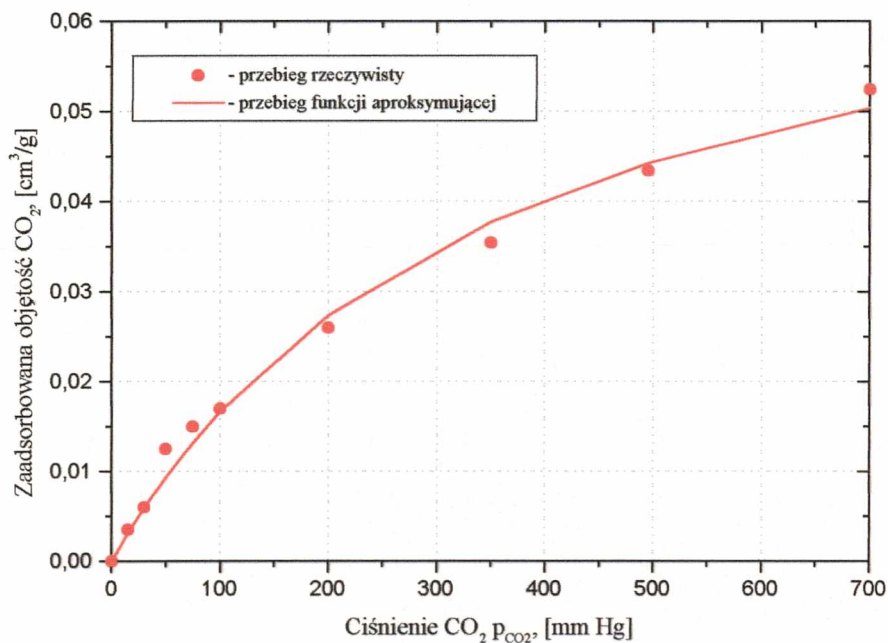
Rodzaj próby	Objętość porów, cm ³ /g									
	Mikropory		Mikropory całkowite	Mezopory				Mezopory całkowite	Suma objętości mikroporów i mezoporów	V _o , CO ₂
	CO ₂ < 0,4 nm	C ₆ H ₆ 0,4 – 2 nm	< 2 nm	2 – 3 nm	3 – 5 nm	5 – 10 nm	10 – 50 nm	2 – 50 nm	< 0,4 – 50 nm	
Węgiel świeży	0,000	0,309	0,309	0,134	0,033	0,035	0,042	0,244	0,553	0,136
Węgiel po procesie adsorpcji	0,000	0,240	0,240	0,118	0,034	0,025	0,049	0,226	0,466	0,136



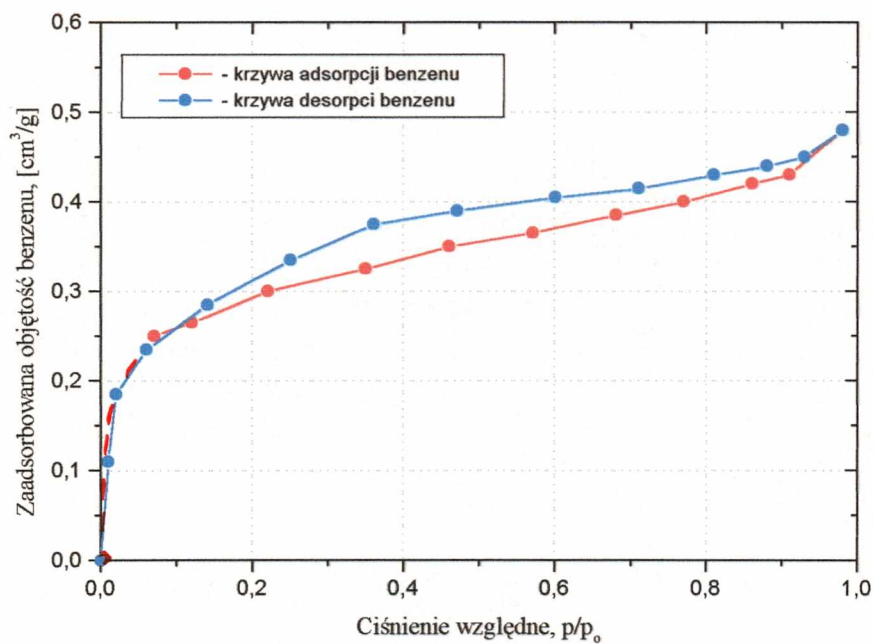
Rysunek 15. Przebieg izotermy adsorpcji dwutlenku węgla na świeżym węglu aktywnym Chemviron Carbon.



Rysunek 16. Przebieg izotermy adsorpcji i desorpcji benzenu na świeżym węglu aktywnym Chemviron Carbon.



Rysunek 17. Przebieg izotermy adsorpcji dwutlenku węgla na wysyconym (po procesie adsorpcji) węglu aktywnym Chemviron Carbon



Rysunek 18. Przebieg izotermy adsorpcji i desorpcji benzenu na wysyconym (po procesie adsorpcji) węglu aktywnym Chemviron Carbon

Do przeprowadzonych obliczeń przyjęto wielkość cząsteczki dwutlenku węgla równą $0,185 \text{ nm}^2$, benzenu $0,436 \text{ nm}^2$, a gęstości adsorbatów odpowiednio $1,038 \text{ g/cm}^3$ i $0,875 \text{ g/cm}^3$ [114]. W oparciu o izotermy sorpcji dwutlenku węgla obliczono powierzchnię ultramikroporów, a na podstawie objętości mikroporów ich powierzchnię właściwą. Rozkład objętości i powierzchni mezoporów obliczono z pętli histerezy benzenu w zakresie ciśnień względnych p/p_0 od 0,16 do 0,98. Do określenia objętości i powierzchni mezoporów wykorzystano równanie Kelvina (4.1). Całkowitą objętość i powierzchnię mezoporów oszacowano w oparciu o zależności, odpowiednio (4.8) i (4.9). Powierzchnię S_{BET} badanych adsorbatów obliczono z równania (4.14), przyjmując, że σ czyli powierzchnia zajmowana przez pojedynczą cząsteczkę adsorbentu na powierzchni adsorbentu, w temperaturze 298 K, dla benzenu wynosi $0,41 \text{ nm}^2$ [45]. Powierzchnia S_{BET} [m^2/g] dla benzenu:

$$S_{\text{BET}} = 246,943 \cdot a_m \quad (9.1)$$

gdzie:

a_m – liczba milimoli adsorbentu potrzebna do pokrycia powierzchni adsorbentu warstwą monomolekularną, [mmol/g].

Dwutlenek węgla dzięki swojemu podłużnemu kształtowi oraz małym wymiarom cząsteczki ($0,58 \text{ nm}$ i $0,37 \text{ nm}$) może wnikać do bardzo wąskich porów. Sorpcja tego gazu jest specyficzna z powodu zerowego momentu dipolowego. Przyjmuje się, że na jednostkę powierzchni sorbuje się zawsze taka sama liczba cząstek, niezależnie od chemicznego charakteru oznaczonej powierzchni. Dwutlenek węgla nie zapełnia mikroporów objętościowo, lecz adsorbuje się na ich powierzchni. Objętość i powierzchnię mikroporów, które są dostępne dla cząsteczek dwutlenku węgla obliczono z równania Dubinina (4.10) [59]. W oparciu o doświadczalnie uzyskane izotermy adsorpcji dwutlenku węgla, wyrażone za pomocą $(\log V)$ jako funkcji $(\log p_0/p)^2$ uzyskano wartość $\log V_0$. Do obliczenia objętości mikroporów dostępnej dla dwutlenku węgla (V_0) wykorzystano wzór:

$$V_{\text{OCO}} = a_0 \cdot \frac{M}{d}, [\text{cm}^3/\text{g}], \quad (9.2)$$

gdzie:

a_0 – wartość adsorpcji CO_2 w temp. T i pod równowagowym ciśnieniem względnym, [mol/g]

d - gęstość dwutlenku węgla w formie zaadsorbowanej w temp. 25°C , $d = 1,038 \text{ g/cm}^3$,

M - masa molowa dwutlenku węgla, $M = 44,01 \text{ g/mol}$.

Ostateczna forma równania (9.2) ma więc postać:

$$V_{0,\text{CO}_2} = 0,0424 \cdot a_0, [\text{cm}^3/\text{g}] \quad (9.3)$$

Powierzchnię adsorbentu dostępną dla dwutlenku węgla określono na podstawie następującego równania:

$$S_{o,CO_2} = V_{o,CO_2} \cdot \frac{N\delta d}{M_{CO_2}}, [m^2/g] \quad (9.4)$$

gdzie:

N- liczba Avogadry, $N = 6,023 \cdot 10^{23}$ [1/mol],

δ - powierzchnia zajmowana przez pojedynczą cząsteczkę adsorbentu na powierzchni

adsorbentu, w temperaturze 298K, dla CO_2 $\delta = 0,185 \cdot 10^{-18}$ m²,

d - gęstość dwutlenku węgla w temperaturze 298 K, $d = 1,038$ g/cm³,

M_{CO_2} - masa molowa dwutlenku węgla $M_{CO_2} = 44,01$ g/mol.

Ostateczna forma równania (8.4) ma postać:

$$S_0 = V_{o,CO_2} \cdot 2628, [m^2/g] \quad (9.5)$$

9.1.2. Analiza wyników badań układu kapilarnego węgla aktywnego

Analizując strukturę porowatą świeżego węgla Chemviron Carbon, jednocześnie poddano badaniom węgiel wysycony. Zasymulowano proces koagulacji siarczanem glinowym w złożu z zastosowaniem roztworów modelowych. Prowadzono proces filtracji przez pewien czas, płuczac dokładnie węgiel po zakończeniu każdego cyklu filtracyjnego. Następnie węgiel poddano analizie grawimetrycznej w celu stwierdzenia czy wykazuje on powinowactwo do sorbowania związków organicznych, które wykorzystano do przygotowania roztworów modelowych. Porównując wyniki analiz struktury porowatej węgla świeżego i po procesie koagulacji w złożu, widać pewien stopień zmniejszenia wielkości objętości i powierzchni, spowodowane zapełnieniem miejsc aktywnych przez adsorbat. W przypadku mikroporów jest to bardziej znaczne niż w mezoporach. Przeprowadzone badania potwierdziły fakt sorbowania się wytypowanych do badania związków organicznych na węglu Chemviron Carbon.

W obszarze niskich wartości p/p₀ zarówno w przypadku węgla świeżego jak i wysyconego, następuje gwałtowny wzrost izotermy a następnie szybkie osiągnięcie stanu równowagi. Świadczy to, że badany materiał węglowy posiada strukturę mikroporowatą.

Przy średnich i wysokich wartościach p/p_0 widoczne jest niewielkie podwyższenie położenia i wzrost izotermy, świadczący, że w badanym materiale węglowym występuje nieznaczna ilość mezoporów. Podwyższenie to spowodowane jest kondensacją kapilarną lub polimolekularną adsorpcją w porach o większych wymiarach.

Duże wartości objętości struktury porów badanego węgla świadczą że ma on bardzo dobrze rozwiniętą strukturę mikroporową, która odgrywa ważną rolę w procesie sorpcji. Wymiary mikroporów są porównywalne z wymiarami cząstek adsorbowanych substancji co wyklucza możliwość zapelniania się porów cząsteczkami adsorbentu zgodnie z mechanizmem kondensacji kapilarnej. Z powodu obecności mikroporów, węgiel zachowuje się selektywnie względem sorbowanych gazów i może być zatem uważany za „sito molekularne”.

Testowany węgiel charakteryzuje się dobrze rozwiniętą strukturą porową.

9.2. Charakterystyka substancji humusowych zastosowanych w roztworach modelowych

9.2.1. Analiza elementarna

Wyniki analizy elementarnej substancji humusowych firmy Aldrich SH, wykorzystanych do przygotowania roztworów modelowych i naturalnych substancji próchnicznych przedstawiono w tabeli 15.

Tabela 15. Skład elementarny substancji humusowych firmy Aldrich SH oraz naturalnych substancji próchnicznych

Próba	% absolutnie suchej masy bezpopielnej				
	C	H	N	S	O
Aldrich SH [115]	41,11	3,72	0,61	0,71	53,55
Kwasy huminowe (wartości średnie) [93]	52 - 62	3,0 - 5,5	3,5 - 5,0	0,4 - 1,1	30 - 33
Kwasy fulwowe (wartości średnie) [93]	44 - 49	3,5 - 5,0	2,0 - 4,0	-	44 - 49

Organiczną materię substancji humusowych tworzy węgiel, wodór, tlen i azot. Często stwierdza się także niewielką ilość siarki, fosforu i różnych metali związanych ze strukturą cząstek w sposób silniejszy lub słabszy. Porównując skład chemiczny substancji humusowych firmy Aldrich SH z danymi literaturowymi [86, 90, 93], można zauważyć iż substancje te mają charakter zbliżony do kwasów fulwowych, charakteryzują się bowiem niższą zawartością węgla oraz wyższą zawartością tlenu [115].

9.2.2. Sposób interpretacji widm substancji humusowych w zakresie IR

W celu lepszego poznania budowy chemicznej związków humusowych Aldrich SH, przeprowadzono analizę ich widma w zakresie IR. Zalety stosowania metod spektroskopowych związane są z faktem, że są one proste w wykonaniu, nie wykazują działania destrukcyjnego a do badań potrzebne są niewielkie naważki próbek.

Promieniowanie w podczerwieni obejmuje obszar o długości fal $0,8 - 300 \mu\text{m}$, co odpowiada zakresowi liczb falowych od $12\ 000$ do 30 cm^{-1} i jest selektywnie absorbowane przez cząsteczki, zmieniając ich energię oscylacyjną i rotacyjną. Cząsteczka przechodzi wtedy w wyższy stan energetyczny. Absorpcja w podczerwieni powodowana jest drganiami grup funkcyjnych i wiązań chemicznych. W cząsteczce występują różnego rodzaju drgania, z których do podstawowych zaliczane są drgania rozciągające wzdłuż wiązań oraz deformacyjne, które są do nich prostopadłe. Poza tym zachodzą drgania unoszące, kołyszące, wahające i skręcające, a ich nałożenie powoduje, że każdy związek chemiczny wykazuje charakterystyczne widmo absorpcji w podczerwieni [116].

Spektrofotometria w podczerwieni umożliwia wykonanie oznaczeń związków organicznych i nieorganicznych. W analizie wody i ścieków metoda ta ma głównie zastosowanie do oznaczania związków organicznych [116, 117, 118]. W badaniach związków humusowych pozwala określić rodzaj, reaktywność i budowę grup funkcyjnych, wykazuje obecność węglowodanów, protein i zanieczyszczeń mineralnych [94, 117].

Spektrogramy zawierają różne pasma absorpcji, które są charakterystyczne dla określonych struktur cząsteczkowych. Na podstawie analizy widma promieniowania w podczerwieni, przedstawiającego wartość przepuszczalności w zależności od długości fali, można przeprowadzić identyfikację substancji występujących w badanej próbce. Pasma widma można przypisać określonym grupom funkcyjnym np. CH_3 , CN , OH , które odznaczają się charakterystycznymi drganiami (częstotliwości grupy) tworzącymi pasmo [116]. Przy mniejszych długościach fal, włączając obszar bliskiej podczerwieni od ok. $0,7$ do $4 \mu\text{m}$,

występują głównie drgania rozciągające między atomami wodoru i atomami cięższych pierwiastków, zakres ten jest szczególnie przydatny do identyfikacji grup funkcyjnych zawierających atomy wodoru. Zakres 4,0 do 6,5 μm obejmuje drgania wiązań podwójnych i potrójnych. Przy większych długościach fal znajdują się pasma drgań „szkieletowych” - deformacyjnych i zginających, w tym także drgania zginające wiązania C-H. Pasma absorpcji w dalekiej podczerwieni, powyżej 25 μm , odpowiadają drganiom ciężkich atomów i grup atomów, łącznie z wiązaniami węgla z fosforem, krzemem, ciężkimi metalami, a także ciężkich metali z tlenem. W tym zakresie znaleziono również pasma pochodzące od pewnych drgań deformacyjnych o małych częstościach, jak drgania łamiące pierścień w pierścieniu czterocłonowym oraz drgania torsyjne grupy metylowej i innych grup oraz większość pasm czysto rotacyjnych [118, 119].

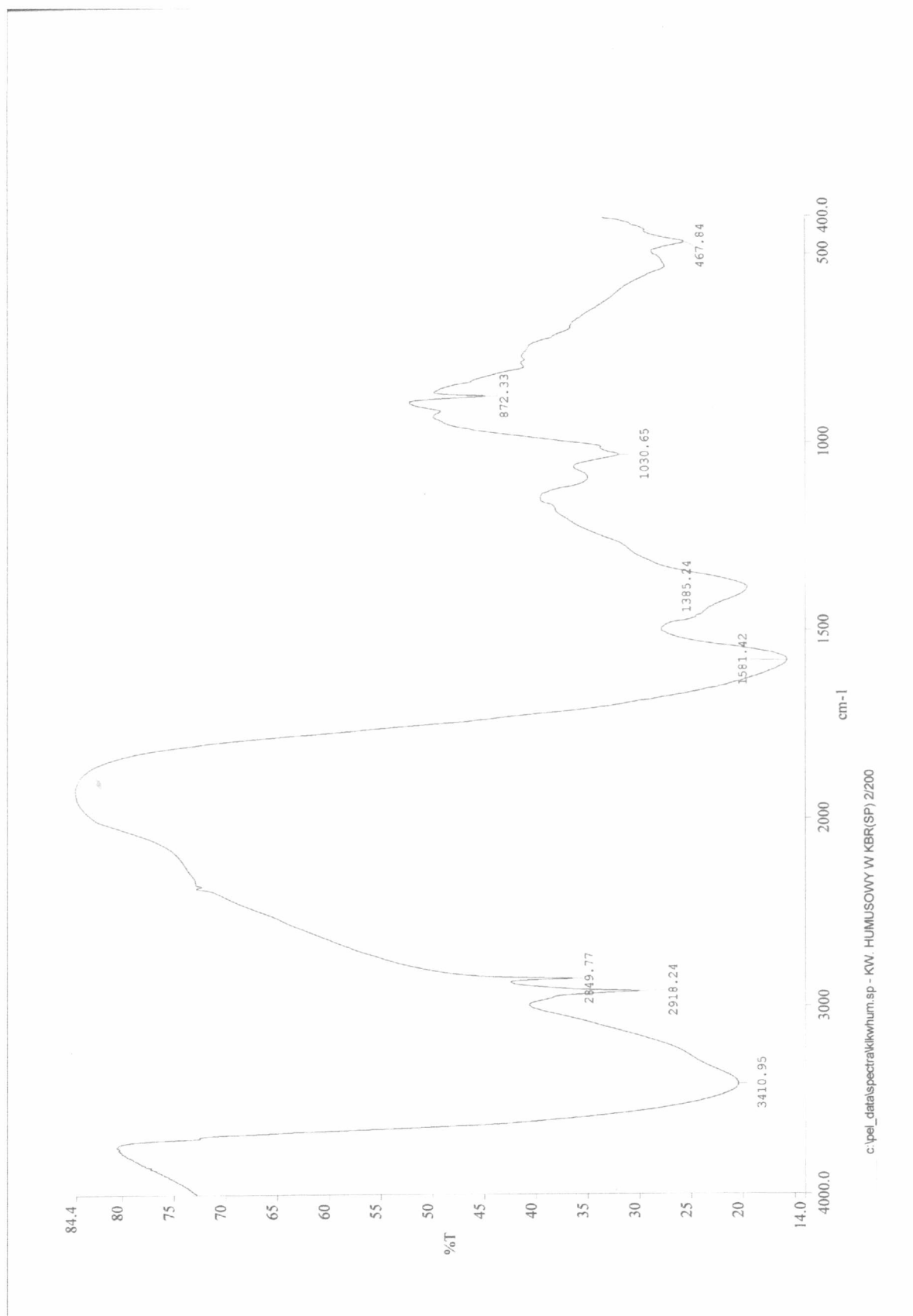
Istotnym czynnikiem jest także kształt pasma, od wąskiego i ostrego do szerokiego i płaskiego [116 - 119].

Spektrogramy IR kwasów huminowych i fulwowych są do siebie podobne. Stevenson i Goh [94] wyróżnili następujące typy spektrogramów IR związków humusowych:

- Typ 1 - spektrogramy charakterystyczne dla kwasów huminowych z silnymi pasmami absorpcji w strefach 3400, 2900, 1720, 1600 i 1200 cm^{-1} .
- Typ 2 - spektrogramy charakterystyczne dla kwasów fulwowych, odznaczające się intensywną absorpcją w strefie 1720 cm^{-1} .
- Typ 3 - spektrogramy podobne do typów 1 i 2, ale z występującą w nich dodatkowo silniejszą absorpcją w zakresie 1540 cm^{-1} i 2900 cm^{-1} , typową dla protein i węglowodanów.

Dla większości gleb charakterystyczne są widma przejściowe między typami 1 i 2, natomiast spektrogramy typu 3 są charakterystyczne dla kwasów huminowych pochodzenia wodnego [94].

Widmo substancji humusowych Aldrich SH przedstawiono na rysunku 19.



Rysunek 19. Widmo substancji humusowych Aldrich SH (SH / KBr = 2 / 200)

9.2.3. Analiza spektrogramu badanych substancji humusowych

Uzyskane spektrum substancji humusowych firmy Aldrich poddano analizie w oparciu o dostępną literaturę [94, 107, 115 - 120]. Widmo, przedstawione na rysunku numer 9, charakteryzuje się bardzo intensywnym, szerokim pasmem w zakresie liczb falowych około 3410 cm^{-1} . Pasma to przypisuje się drganiom rozciągającym wiązania grupy wodorotlenowej $\text{O} - \text{H}$, chociaż może pochodzić też od drgań rozciągających CH_2 . Intensywności pików w tym zakresie są większe dla kwasów huminowych niż fulwowych. Pasma w zakresie liczb falowych 2918 cm^{-1} można przypisać drganiom rozciągającym, alifatycznych wiązań $\text{C} - \text{H}$, które są typowe dla kwasów humusowych pochodzenia glebowego. Obecność pików przy liczbie falowej 2849 cm^{-1} spowodowane jest przez rozciągające, symetryczne wiązania alifatyczne z grupą metylową CH_3 . W analizowanym widmie brak jest szerokiego pasma w zakresie około 1720 cm^{-1} , które jest charakterystyczne dla kwasów fulwowych pochodzenia glebowego i wynika z obecności drgań deformacyjnych wiązania $\text{C} = \text{O}$ w grupach karboksylowych i rozciągającego wiązania $\text{C} = \text{O}$ grup karbonylowych ketonów. Intensywne pasma przy liczbie falowej około 1580 cm^{-1} wynikają z występowania oscylacji aromatycznych wiązań $\text{C} = \text{C}$ i COO^- oraz wiązań $\text{C} = \text{O}$ grup amidowych, które są typowe dla substancji humusowych pochodzenia glebowego, zaś dość słabe dla humusu pochodzącego z wody. Pik przy liczbie falowej 1380 cm^{-1} spowodowany jest występowaniem drgań deformacyjnych wiązań $\text{O} - \text{H}$ i drgań rozciągających wiązań $\text{C} - \text{O}$ fenoli, oscylacji grup COO^- oraz deformacyjnych wiązań $\text{C} - \text{H}$ grup CH_3 . Pasma przy liczbie falowej 1030 cm^{-1} , typowe dla substancji humusowych pochodzenia glebowego wynika z obecności drgań deformacyjnych wiązań $\text{C} - \text{O}$ i $\text{O} - \text{H}$ polisacharydów. Stosunkowo słabe pasmo obserwowane w zakresie liczby falowej 872 cm^{-1} wywołane jest obecnością drgań kołyszących wiązań alifatycznych z grupą metylową CH_3 . Piki w zakresie liczb falowych poniżej 900 cm^{-1} wynikają między innymi z obecności pozapłaszczyznowych drgań deformacyjnych aromatycznych wiązań $\text{C} - \text{H}$ oraz oscylacji alifatycznych łańcuchów CH_2 .

Przeprowadzona analiza spektrogramu badanych substancji humusowych nie pozwoliła na ich jednoznaczne zakwalifikowanie do konkretnej grupy związków humusowych.

10. USTALENIE PARAMETRÓW KINETYKI I STATYKI ADSORPCJI BADANYCH ADSORBATÓW W OPARCIU O WYNIKI TESTÓW PORCJOWYCH

10.1. Testy porcjowe bez doprowadzania świeżego adsorbentu do układu

Celem przeprowadzonych testów porcjowych było:

- określenie właściwości sorpcyjnych zastosowanego węgla aktywnego wobec wytypowanych adsorbatów: fenolu i substancji humusowych,
- ocena wpływu mieszania zawartości reaktora na parametry statyki adsorpcji fenolu i substancji humusowych na wytypowanym węglu aktywnym ,
- ocena wpływu wzajemnej konkurencyjności fenolu i substancji humusowych na efektywność ich sorpcji
- ocena wpływu wielkości dawki adsorbentu na stopień wykorzystania pojemności sorpcyjnej przez określony związek,
- wyznaczenie parametrów izoterm adsorpcji fenolu i substancji humusowych występujących w roztworze pojedynczo i jako mieszanina z drugim ze związków,
- wyznaczenie krzywych kinetycznych i izoterm adsorpcji związków organicznych mierzonych jako stężenie OWO, występujących w naturalnej wodzie podziemnej.

Metodykę wykonania testów porcjowych bez ciągłego doprowadzania adsorbentu do układu i opis sposobu ich oznaczania przedstawiono w rozdziale 8.2.1. Na podstawie uzyskanych wyników przedstawiono przebieg zmian stężenia adsorbentu w czasie i wyznaczono parametry funkcji aproksymującej dane doświadczalne. Wyniki przedstawiono w tabelach 1 – 9 i zobrazowano na rysunkach 1 – 28, w załącznikach do pracy. Rysunki 1 – 8 przedstawiają krzywe kinetyczne sorpcji fenolu i substancji humusowych (wyznaczenie parametrów funkcji aproksymujących dane doświadczalne, w różnych warunkach prowadzenia procesu, z dawką adsorbentu równą 2g/dm^3). Wykresy na rysunku 28 przedstawiają krzywe kinetyczne sorpcji związków organicznych mierzonych jako stężenie OWO (wyznaczenie parametrów funkcji aproksymujących dane doświadczalne, w warunkach dynamicznych, z mieszaniem zawartości reaktora i dawką adsorbentu równą 2 g/dm^3).

Parametry funkcji aproksymujących dane doświadczalne, uzyskane w testach porcjowych, wyznaczono przy pomocy programu komputerowego Microcal Origin 5.0. Zarówno w przypadku roztworów modelowych (fenol, substancje humusowe) jak i naturalnej wody podziemnej (rozpuszczone związki organiczne mierzone jako OWO) przebieg zmian stężenia w czasie najdokładniej przybliżała funkcja o następującej postaci:

$$C_e = a - b \cdot (t_k + c) \quad (10.1)$$

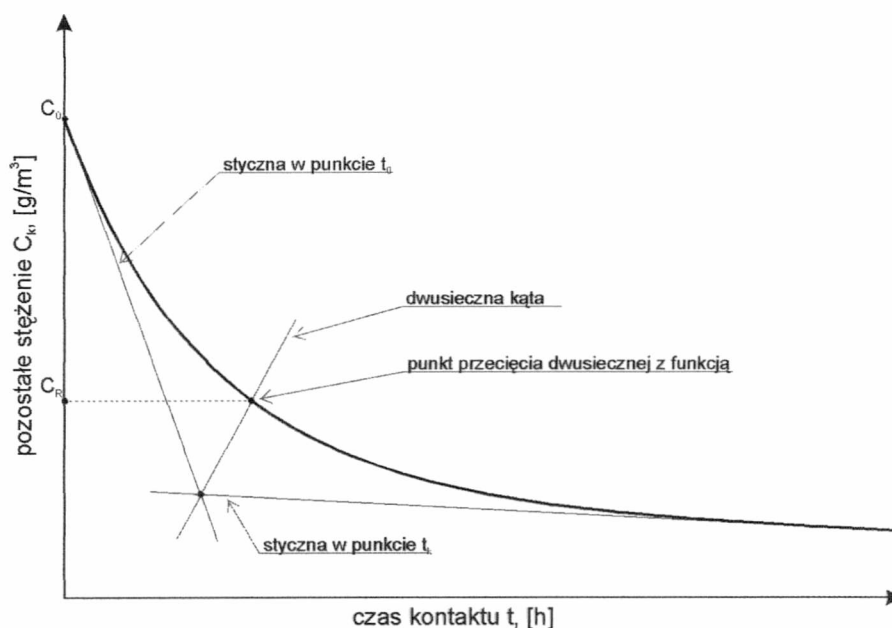
gdzie:

C_e – pozostałe stężenie adsorbentu w roztworze, $[g/m^3]$

t_k – czas kontaktu roztworu z adsorbentem, $[h]$

a, b – parametry funkcji

Wykorzystując program komputerowy Mathcad Professional 2000 oszacowano wartość stężenia równowagowego C_R . Na rysunku 20 zaprezentowano procedurę szacowania stężenia równowagowego, którą posługiwano się w niniejszej pracy.



Rysunek 20. Metoda szacowania stężenia równowagowego

Poniżej przedstawiono pełną metodę szacowania stężenia równowagowego dla wybranego testu, przeprowadzonego w warunkach dynamicznych (mieszanie zawartości reaktora), w którym stężenie początkowe fenolu wynosiło $C_0 = 3,89 \text{ g/m}^3$ a dawka adsorbentu była równa $D_w = 2 \text{ g/dm}^3$.

$t := \text{submatrix}(\text{phenol}, 5, 5, 3, 12)^T$ $\text{con} := \text{submatrix}(\text{phenol}, 15, 15, 3, 12)^T$ $t =$ $\text{con} =$

$a := 2.77598$ $b := 1.09735$ $c := 0.5$

$\text{fit}(s) := a - b \cdot \ln(s + c)$ $s := -10, -9.9..10$

$f(s) := \frac{d}{ds} \text{fit}(s)$

$\text{tangent1}(s) := f(0) \cdot (s - 0) + 3.886$ $\text{tangent2}(s) := f(9) \cdot (s - 9) + 0.501$

$t_0 := \text{root}(\text{tangent1}(s) - \text{tangent2}(s), s, 0, 2)$ $t_0 = 1.128$

$\text{angle1} := -\text{atan}(f(0))$ $\text{angle1} = 65.504 \text{ deg}$ $\text{angle2} := -\text{atan}(f(9))$ $\text{angle2} = 6.589 \text{ deg}$

$\text{angle3} := \frac{(\pi - \text{angle1}) + \text{angle2}}{2}$ $\text{angle3} = 60.543 \text{ deg}$

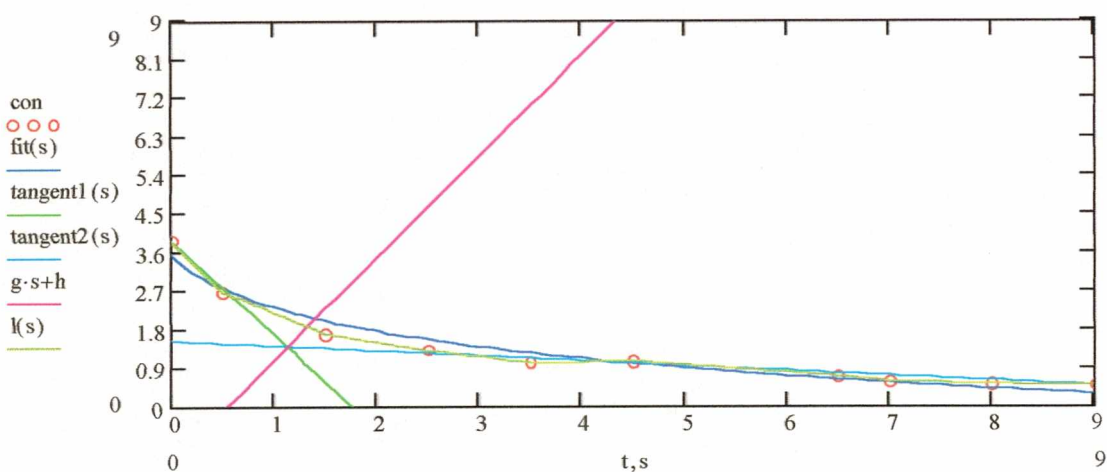
$\text{mainangle} = \text{angle2} + \text{angle3}$ $\text{mainangle} = 67.132 \text{ deg}$

$g := \tan(\text{mainangle})$ $g = 2.371$ $h := \text{tangent1}(t_0) - g \cdot t_0$ $h = -1.264$

$t_e := \text{root}[\text{fit}(s) - (g \cdot s + h), s, 0, 2]$

$t_e = 1.406$ $c_e := \text{fit}(t_e)$ $c_e = 2.068$

	0		0
0	0	0	3.886
1	0.5	1	2.688
2	1.5	2	1.714
3	2.5	3	1.322
4	3.5	4	1.015
5	4.5	5	1.069
6	6.5	6	0.721
7	7	7	0.595
8	8	8	0.531
9	9	9	0.501



Rysunek 21. Szacowanie stężenia równowagowego, warunki dynamiczne – mieszanie zawartości reaktora, stężenie początkowe fenolu $C_0 = 3,89 \text{ g/m}^3$, dawka adsorbentu $D_w = 2 \text{ g/m}^3$

Po znalezieniu równania funkcji, która najlepiej opisywała przebieg zmian stężenia adsorbentu w czasie, wykreślono styczne funkcji w punkcie początkowym t_0 i punkcie końcowym t_k , które odpowiadają czasom rozpoczęcia i zakończenia procesu adsorpcji.

Styczne wyrażone są odpowiednio jako:

$$Tangent(1)(s) = f(s)(s - a) + b \quad (10.2)$$

gdzie:

a - czas rozpoczęcia eksperymentu, [h]

b - stężenie początkowe, [g/m³]

$$Tangent(2)(s) = f(s)(s - c) + d \quad (10.3)$$

gdzie:

c - czas w którym stężenie osiąga wartość stałą, [h]

d - stężenie adsorbentu na końcu procesu, [g/m³]

Punkt t_0 odpowiada współrzędnej x przecięcia obu stycznych i określa położenie dwusiecznej kąta. Parametry punktu (t_e , c_e) przecięcia dwusiecznej z funkcją opisującą zmiany stężenia w czasie stanowią: t_R - czas osiągnięcia stężenia równowagowego i C_R - stężenie równowagowe.

Zastosowana metoda szacowania stężenia równowagowego pozwoliła na dokładne i jednakowe określenie stężeń równowagowych w poszczególnych przypadkach. Umożliwiło to porównanie wyników testów prowadzonych w różnych warunkach i przez różne okresy czasu.

Pojemność sorpcyjną wyrażono następującym równaniem [13, 37]:

$$x = \frac{(C_0 - C_R)V}{m} \quad (10.4)$$

gdzie:

x - pojemność sorpcyjna, [mg/g]

C_0 - stężenie początkowe adsorbentu, [g/m³]

C_R - stężenie równowagowe, [g/m³]

V - objętość badanego roztworu, [m³]

m - masa adsorbentu, [g]

Na rysunkach 9 - 24 w załącznikach do pracy, przedstawiono wpływ wielkości dawki węgla i stężenia początkowego adsorbentu (fenol lub kwasy humusowe) na przebieg procesu, a także wzajemny wpływ obecności obu adsorbatów na skuteczność ich sorbowania.

Wyższe stężenie początkowe adsorbentu, zarówno fenolu jak i substancji humusowych mierzonych natężeniem barwy, powodowały, że sorpcja zachodziła szybciej (rysunki 9, 11, 13, 15, 17, 19, 21 i 23). Nie zauważono aby mieszanie zawartości reaktora wpływało zasadniczo na zmianę relacji pomiędzy stężeniem początkowym a skutecznością czy też szybkością sorpcji w porównaniu z układem bez mieszania.

Stwierdzono, że generalnie we wszystkich przypadkach, wyższa dawka adsorbentu nie gwarantowała proporcjonalnie lepszego efektu sorpcji. Relatywnie małe różnice w końcowym efekcie usunięcia danego związku, mimo zastosowania różnych dawek węgla, świadczą o słabym wykorzystaniu pojemności sorpcyjnej adsorbentu (rysunki 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22, 24). W przypadku sorpcji fenolu o stężeniu początkowym $C_0 = 1,39 \text{ g/m}^3$, w warunkach dynamicznych, stwierdzono jednak lepszą efektywność procesu stosując dawkę węgla $D_w = 16 \text{ g/m}^3$ w porównaniu do pozostałych dawek. Przy stężeniu początkowym fenolu $C_0 = 11,61 \text{ g/m}^3$, w tych samych warunkach prowadzenia procesu, różnice pomiędzy skutecznością adsorpcji w przypadku dawek 2 i 4 a 8 i 16 także były większe (rysunek 12, załączniki).

Najwyższy stopień wykorzystania pojemności sorpcyjnej węgla Chemviron Carbon uzyskano stosując najniższą z przebadanych dawek $D_w = 2 \text{ g/m}^3$. Różnice w stopniu wykorzystania pojemności sorpcyjnej adsorbentu były najmniejsze podczas sorpcji fenolu, zarówno w warunkach dynamicznych jak i statycznych. Może to świadczyć o tym, że przyjęte, w przeprowadzonych badaniach, stężenia fenolu były na tyle niskie, że osiągnięcie zadawalających efektów umożliwiała nawet niewielka dawka sorbentu. Nie wyklucza się, że dla wyższych stężeń początkowych adsorbentu, wyższych dawek węgla, zostałyby uzyskane lepsze efekty i pełniejsze wykorzystanie pojemności adsorpcyjnej.

W przypadku sorpcji substancji humusowych, zarówno w warunkach statycznych jak i dynamicznych (rysunek 18 i 20), wpływ wielkości dawki na skuteczność procesu był większy niż w przypadku sorpcji fenolu, zwłaszcza przy niższych stężeniach początkowych tych związków. Różnice w wykorzystaniu pojemności sorpcyjnej węgla były bardziej racjonalne, chociaż nie stwierdzono korelacji liniowej pomiędzy dawką węgla a ilością usuwanego związku. Na tej podstawie nie należy jednak formułować ogólnych wniosków na temat zależności pomiędzy wielkością dawki adsorbentu a stopniem wykorzystania pojemności

sorpcyjnej. Uzyskane rezultaty mogą jedynie świadczyć o dużym powinowactwie węgla w stosunku do wytypowanych adsorbatów i dużej pojemności sorpcyjnej węgla.

Przeprowadzone badania wykazały znaczny wpływ mieszania zawartości reaktora na szybkość procesu (rys. 25 i 26, załączniki). Adsorpcję w warunkach statycznych prowadzono przez około 120 godzin w przypadku fenolu i 144 w przypadku substancji humusowych. Testy dynamiczne, odpowiednio 9 i 13 godzin. Dłuższy czas kontaktu pozwalał na uzyskanie lepszych efektów końcowych, dlatego porównanie wpływu mieszania reaktora na efekt adsorpcji, przeprowadzono tylko w przedziale czasowym 0 – 9 godzin w przypadku fenolu i 0 – 13 godzin w przypadku substancji humusowych. W analizie oparto się na liniach trendu wyznaczonych dla pełnego czasu sorpcji.

Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, że bez względu na stężenie początkowe adsorbentu, mieszanie reaktora wpływało na szybkość procesu sorpcji zarówno w przypadku fenolu jak i substancji humusowych (rysunek 25 i 26 załączniki). W testach statycznych głównym mechanizmem przenoszenia masy adsorbentu w kierunku powierzchni adsorbentu jest dyfuzja. W warunkach dynamicznych ruch cieczy umożliwia wyrównanie stężenia adsorbentu w całej objętości danej próby, skraca się droga dyfuzji a przenoszenie masy odbywa się w wyniku zarówno dyfuzji jak i adwekcji [13, 37].

Na wykresach rysunku 27 przedstawiono zmianę efektywności sorpcji danego sorbentu, w wyniku występowania w roztworze konkurencji tzn. drugiego związku. Proces sorpcji fenolu był bardziej efektywny w przypadku roztworu, w którym nie występowały jednocześnie substancje humusowe. Efektywność sorpcji substancji humusowych z roztworu zawierającego fenol także była niższa. Świadczy to o wzajemnej konkurencyjności obu związków w stosunku do adsorbentu.

W tabelach 10, 11 i 12, w załącznikach do pracy, zestawiono szacowane wielkości stężenia równowagowego i pojemności sorpcyjnej węgla Chemviron Carbon wobec fenolu, substancji humusowych i związków organicznych mierzonych jako OWO, w różnych warunkach prowadzenia procesu.

Izotermy adsorpcji dla wszystkich analizowanych układów przedstawiono na rysunku 29 (izotermy adsorpcji fenolu) i rysunku 30 (izotermy adsorpcji substancji humusowych), w załącznikach do pracy.

Dla dawki węgla, wyznaczonej w stanie powietrznie suchym i równej 2 g/dm^3 , wskaźnik pojemności monowarstwy wynosi dla fenolu odpowiednio: $9,66 \text{ mg/g}$ (warunki statyczne), $3,33 \text{ mg/g}$ (warunki dynamiczne), $7,08 \text{ mg/g}$ (warunki statyczne, obecność

substancji humusowych) i 2,88 mg/g (warunki dynamiczne, obecność substancji humusowych).

Wartość parametru x_m spada w przypadku sorpcji fenolu występującego w roztworze w obecności substancji humusowych. Efekt mieszania może powodować szybszą adsorpcję, natomiast mniejszą stabilność układu adsorbat – adsorbent, destabilizację układów sorpcyjnych, co prowadzi do desorpcji i mniejszej ilości związku zaadsorbowanego w monowarstwie (x_m).

W przypadku sorpcji fenolu, wyznaczone współrzędne punktów izotermy aproksymowano przy pomocy izotermy Langmuira, natomiast w przypadku substancji humusowych zależnością będącą modyfikacją równania izotermy Langmuira (3.45) [121]:

$$x = \frac{x_m b(C_R - C_x)}{1 + b(C_R - C_x)} \quad (10.5)$$

gdzie:

x – ilość zaadsorbowana w monowarstwie, [g/kg]

x_m - pojemność monowarstwy, [g/kg]

b – parametr izotermy adsorpcji Langmuira, [m^3/g]

C_R – równowagowe stężenie adsorbentu, [g/m^3].

C_x – przesunięcie izotermy, [g/m^3].

Konieczność wprowadzenia parametru C_x , będącego przesunięciem izotermy adsorpcji spowodowana jest tym, że część substancji humusowych okazała się niepodatna na sorpcję.

W przypadku testów sorpcji substancji humusowych, prowadzonych w warunkach dynamicznych, nie udało się wyznaczyć parametrów izotermy opisanych równaniem Langmuira. W pozostałych przypadkach, błąd szacowania wynosi od kilku do nawet 100 %.

Parametr b izotermy jest wskaźnikiem jej wypukłości a jego wartość świadczy o powinowactwie adsorbentu w stosunku do danego węgla aktywnego. Porównując kształty otrzymanych izoterm adsorpcji fenolu, stwierdzono pozytywny wpływ przenoszenia adwekcyjnego na wielkość parametru b izotermy adsorpcji fenolu, który wynosił w układzie bez mieszania i z mieszaniem odpowiednio: 0,034 m^3/g i 0,138 m^3/g .

Szacowany parametr x_m określający pojemność monowarstwy na zanieczyszczenia, wyznaczony dla przeprowadzonych testów należy traktować jako wskaźnik umożliwiający porównanie wyników a nie jako faktyczną pojemność. W testach porcjowych bez uzupełniania adsorbentu, węgiel nie był bowiem wysycany aż do osiągnięcia stanu równowagi.

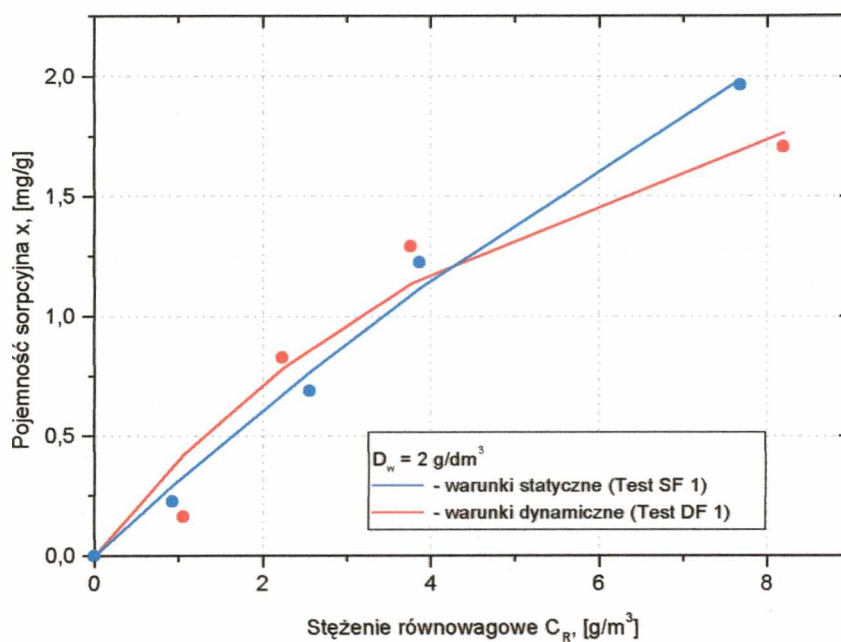
W testach z dostarczaniem świeżego adsorbentu usiłowano zasymulować całkowite wypełnienie miejsc aktywnych węgla.

Uzyskane wyniki testów pokazują, że węgiel sorbował zarówno substancje humusowe jak i fenol. Wykazano, że mieszanie reaktora wpływało na przyspieszenie procesu sorpcji, co spowodowane było działaniem nie tylko dyfuzji molekularnej ale także przenoszeniem adwekcyjnym. Stwierdzono także, że nie istnieje liniowa zależność między dawką węgla i skutecznością adsorpcji.

W pracy przedstawiono przykłady parametrów funkcji aproksymujących przebieg krzywych kinetycznych wyznaczonych doświadczalnie, dla dawki węgla równej 2 g/dm^3 (przy tej dawce uzyskano najlepszych efekt wykorzystania pojemności adsorbentu).

Tabela 16. Parametry izoterm adsorpcji fenolu typu Langmuira, wyznaczonych w próbach porcjowych w różnych warunkach prowadzenia procesu

Nazwa testu	Pojemność sorpcyjna monowarstwy x_m mg/g	Parametr izoterm Langmuira b m^3/g
-		
SF 1	$9,66389 \pm 5,66473$	$0,03373 \pm 0,02381$
DF 1	$3,33164 \pm 1,21626$	$0,13762 \pm 0,08691$
SFSH 1	$7,07961 \pm 4,58358$	$0,05217 \pm 0,04479$
DFSH 1	$2,88013 \pm 1,98697$	$0,13762 \pm 0,08691$

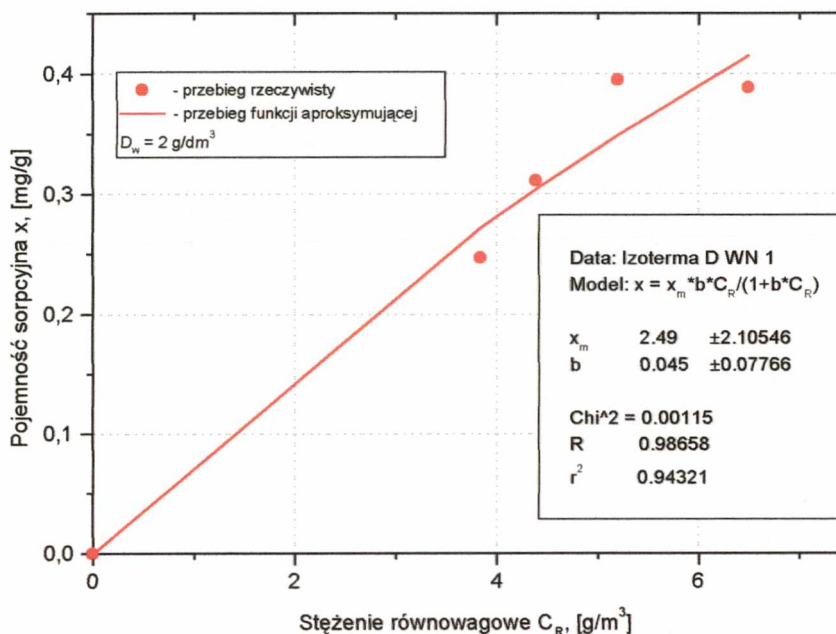


Rysunek 22. Izotermy adsorpcji fenolu wyznaczone w układach statycznych i dynamicznych

Tabela 17. Parametry izotermy adsorpcji (izoterma Langmuira) związków organicznych mierzonych jako OWO, wyznaczonych w próbach porcjowych w różnych warunkach prowadzenia procesu

Nazwa testu	Pojemność sorpcyjna monowarstwy x_m mg/g	Parametr izotermy Langmuira b m^3/gC
-		
SWN 1	$2,49 \pm 2,10546$	$0,045 \pm 0,07766$

Poniższy wykres przedstawia izotermę adsorpcji związków organicznych mierzonych jako OWO, wyznaczoną w warunkach dynamicznych.



Rysunek 23. Izoterma adsorpcji związków organicznych mierzonych jako stężenie OWO, wyznaczona w układzie dynamicznym

Wszystkie uzyskane w testach wyniki obarczone są pewnym błędem, który w niektórych przypadkach może przekraczać nawet 100%. Generalnie jednak starano się tak dobrać krzywe kinetyczne sorpcji wytypowanych do badań związków organicznych czy przebiegi izoterm adsorpcji, aby współczynnik korelacji i determinacji nie przekroczył 0,95, a wartości parametru statystyki χ^2 były jak najmniejsze (bliskie zeru).

10.2. Testy porcjowe z doprowadzaniem świeżego adsorbentu do układu

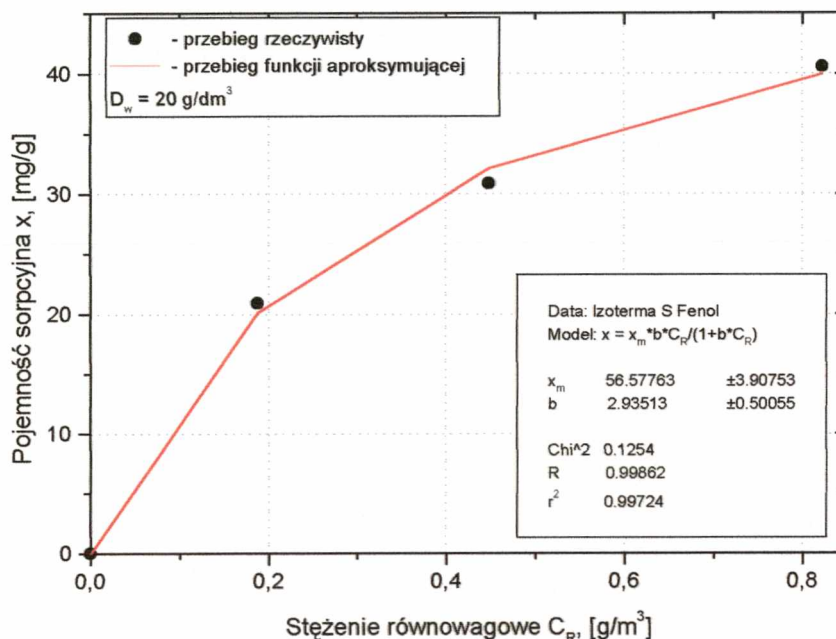
Zasymulowanie układu sorpcyjnego z dostarczaniem świeżego adsorbentu, pozwoliło na wyznaczenie izoterm adsorpcji, która w najdokładniejszy sposób przybliżyła warunki panujące w złożu. Metodykę wykonania testów przedstawiono w rozdziale 8.2.2.

Zmiany stężenia fenolu, pozostałego w roztworze po adsorpcji, w testach porcjowych z doprowadzaniem świeżego adsorbentu do układu, przedstawiono w załącznikach do pracy, w tabelach: 13 ($C_{0 \text{ fenol}} = 4 \text{ g/m}^3$), 14 ($C_{0 \text{ fenol}} = 6 \text{ g/m}^3$) i 15 ($C_{0 \text{ fenol}} = 8 \text{ g/m}^3$), natomiast ilość fenolu zaadsorbowanego przedstawiono w tabelach 16, 17 i 18 ($C_{0 \text{ fenol}} = 8 \text{ g/m}^3$).

Na rysunku 31, w załącznikach, dla poszczególnych stężeń początkowych adsorbentu, przedstawiono przebieg wysycania pojemności sorpcyjnej zastosowanego węgla aktywnego (zmianę pojemności po każdym kolejnym doprowadzeniu nowej dawki adsorbentu). Stwierdzono, że przy wyższym stężeniu początkowym fenolu, proces zachodził szybciej. W przypadku najniższego ze stężeń, widoczne zmiany wyczerpywania się pojemności sorpcyjnej nastąpiły dopiero po około 80 dobach a znaczny spadek pojemności węgla stał się zauważalny po około setnej próbie. W przypadku pozostałych stężeń zjawisko wyczerpywania się pojemności sorpcyjnej adsorbentu zachodziło szybciej.

Tabela 18. Szacowane wielkości stężenia równowagowego i pojemności sorpcyjnej węgla (C_R , x) wobec fenolu, w testach z ciągłym doprowadzaniem adsorbentu do układu

Nazwa testu	Stężenie początkowe fenolu C_0	Stężenie równowagowe C_R	Pojemność sorpcyjna x
-	g/m^3	g/m^3	mg/g
S Fenol 1	4	0,188	20,9
S Fenol 2	6	0,448	30,9
S Fenol 3	8	0,822	40,6



Rysunek 24. Izoterma adsorpcji fenolu wyznaczona w układzie zasilanym świeżym adsorbentem

Tabela 19. Parametry izotermy adsorpcji fenolu typu Langmuira, wyznaczonej w próbach porcjowych z ciągłym doprowadzaniem adsorbentu do układu, warunki statyczne – bez mieszania zawartości reaktora

Nazwa testu	Pojemność sorpcyjna monowarstwy x_m	Parametr izotermy Langmuira b
-	mg/g	m³/g
S Fenol 1	56,57763 ± 3,90753	2,93513 ± 0,50055

Duże wartości parametrów x_m i b , a także kształt izotermy fenolu wyznaczonej w warunkach statycznych dla układu z doprowadzaniem świeżego adsorbentu, świadczą o bardzo dobrym powinowactwie badanego węgla do fenolu.

Przez analogię przebiegu izoterm w układzie bez ciągłego i z ciągłym doprowadzaniem świeżego adsorbentu do układu, oszacowano parametry izotermy sorpcji rozpuszczonych związków organicznych, mierzonych jako OWO, dla układu naturalnej wody podziemnej, które przedstawiono w tabeli 20.

Tabela 20. Parametry izoterm adsorpcji związków organicznych, mierzonych jako stężenie OWO, typu Langmuira

Nazwa testu	Pojemność sorpcyjna monowarstwy x_m	Parametr izotermi Langmuira b
-	mg/g	m^3/gC
S Woda Naturalna 1	14,62	3,93

Oszacowane wartości parametrów izotermi (x_m i b) sorpcji fenolu i związków organicznych mierzonych jako OWO dla naturalnej wody podziemnej, zostały następnie wykorzystane do kalibracji modelu matematycznego opisującego proces koagulacji w złożu sorpcyjnym.

11. KOAGULACJA OBJĘTOŚCIOWA I KOAGULACJA KONTAKTOWA W ZŁOŻU SORPCYJNYM

Po przeprowadzeniu szeregu badań wstępnych, zdecydowano się na prowadzenie procesu koagulacji kontaktowej, w złożu węgla aktywnego, roztworów modelowych o jednakowym stężeniu fenolu, około 4 g/m^3 i różnych barwach początkowych wynoszących odpowiednio dla: roztworu 1 (R1) $B_0 = 30 \text{ g/m}^3$, roztworu 2 (R2) $B_0 = 60 \text{ g/m}^3$, roztworu 3 (R3) $B_0 = 90 \text{ g/m}^3$, roztworu 4 (R4) $B_0 = 120 \text{ g/m}^3$. Roztwory charakteryzowały się niską mętnością i zawartością związków organicznych mierzonych poziomem utlenialności zbliżonym do utlenialności naturalnej wody powierzchniowej.

Badania przeprowadzono także z naturalną wodą podziemną (R WN), która została wytypowana do badań ze względu na swój skład to jest podwyższoną barwę, niską mętność, podwyższona zawartość związków organicznych.

Przeprowadzone badania miały na celu kalibrację i weryfikację modelu matematycznego opisującego proces koagulacji w złożu sorpcyjnym.

Celem przeprowadzonej koagulacji objętościowej było ustalenie dawki siarczanu glinowego, dla procesu prowadzonego przy naturalnym odczynie wody. Dawkę wyjściową, określaną umownie jako dawkę teoretyczną D_t , wyznaczano w oparciu o wzór (3.2). Wodę koagulowano dawkami siarczanu glinowego $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18(\text{H}_2\text{O})$, które dla poszczególnych roztworów zmieniały się w zakresie:

R1 – od 2,4 do $38,4 \text{ g/m}^3$, R2 – od 3,4 do $54,2 \text{ g/m}^3$, R3 – od 4,2 do $66,4 \text{ g/m}^3$, R4 – od 4,8 do $76,7 \text{ g/m}^3$ i R WN – od 6,8 do $108,4 \text{ g/m}^3$.

Po ustaleniu wielkości dawki, roztwory koagulowano w złożu sorpcyjnym i ustalano długości cykli filtracji. Jako kryterium długości cyklu filtracji przyjęto jakość filtratu. Koniec cyklu filtracji następował gwałtownie i objawiał się wyraźnie podwyższoną mętnością przefiltrowanej wody, co było wynikiem wyczerpania pojemności złoża filtracyjnego na

zanieczyszczenia. Nagłe wymywanie zawiesin ze złoża powodowało tak znaczne pogorszenie jakości filtratu, że określenie wielkości barwy było niemożliwe. Cykle filtracji dla określonego składu wody powtarzano wielokrotnie i przyjmowano wartość średnią z pomiarów.

W załącznikach do pracy, w tabelach 19, 19 a, 19 b i 19 c, przedstawiono przykładowe wyniki koagulacji objętościowej roztworów modelowych przy zastosowaniu różnych dawek koagulantu. W tabeli 20 przedstawiono rezultaty badań efektu koagulacji objętościowej naturalnej wody podziemnej różnymi dawkami koagulantu.

Wybrane wyniki przedstawiono graficznie na rysunkach 32 – 41, w załącznikach do pracy.

11.1. Wyznaczenie dawki koagulantu

Badania wykazały, że w przypadku każdego z roztworów modelowych (R1 – R4) i wody naturalnej, wystarczająco skuteczną okazała się dawka koagulantu równa $3,5 \sqrt{B}$. Zastosowanie niższej dawki dawało znacznie gorsze efekty procesu. Dalsze zwiększanie dawki już tylko nieznacznie wpływało na poprawę parametrów oczyszczanej wody. Przykładem może być skuteczność usuwania barwy, która dla R2, w przypadku dawki $3,5 \sqrt{B}$ tj. $27,1 \text{ g/m}^3$, wynosiła 81,05 %, a dwukrotne zwiększenie dawki, do $54,22 \text{ g/m}^3$ dało jedynie skuteczność równą 82,67 %. Dla wody naturalnej wartości te wynosiły odpowiednio: 58,8 % i 59,5 %. Jednocześnie zwiększenie dawki siarczanu glinu nie wpływało w znacznym stopniu na skuteczność zmniejszenia utlenialności, OWO czy też mętności.

W procesie koagulacji wody naturalnej, dawka równa 27 g/m^3 zapewniała także całkowite usunięcie manganu, natomiast skuteczność usuwania żelaza wyniosła 77,5 %.

Wysokie stężenie OWO po procesie, może świadczyć o obecności w koagulowanej wodzie rozpuszczonych związków organicznych.

Stwierdzono także, że w przypadku wszystkich roztworów modelowych, zachodziło w pewnym stopniu usuwanie fenolu, co potwierdza fakt sorbowania się rozpuszczonych związków organicznych na powierzchni osadu.

Biorąc pod uwagę uzyskane wyniki koagulacji objętościowej i opierając się na dostępnej literaturze [14, 25, 122, 123], że w przypadku koagulacji w złożu, wymagana dawka koagulantu jest niższa od tej, jaka jest potrzebna do uzyskania podobnych wyników oczyszczania, kiedy proces realizowany jest w reaktorach porcjowych, ostatecznie zdecydowano się na kontynuację testów kolumnowych z wszystkimi roztworami modelowymi i wodą naturalną, z dawką równą $3,5\sqrt{B_0}$. Dawka ta, chociaż nie dawała najlepszych efektów koagulacji objętościowej to jednak była dosyć skuteczna, stwierdzono więc, że w koagulacji w złożu powinna zapewnić uzyskanie odpowiedniego składu filtratu.

W celu weryfikacji wyników uzyskanych w koagulacji objętościowej przeprowadzono koagulację w złożu z kilkoma dawkami węgla. Badania te potwierdziły słuszność wyboru dawki koagulantu równej $3,5\sqrt{B_0}$ w przypadku wszystkich rodzajów wody. Wybrana dawka zapewniała dobre efekty procesu, dobre wykorzystanie siarczanu glinowego, małą ilość glinu pozostałego w roztworze po koagulacji.

W przypadku wszystkich roztworów modelowych i naturalnej wody podziemnej, ze względu na niską mętność, powstałe kłaczkę były nietrwałe, drobne i bardzo słabo sedymentowały.

11.2. Ustalenie długości cykli filtracji dla poszczególnych roztworów modelowych i naturalnej wody podziemnej

Długość cyklu filtracji, aż do wyczerpania pojemności złoża na zanieczyszczenia, zależy od jakości uzdatnianej wody, rodzaju i dawki koagulantu. W przypadku filtrów kontaktowych czas filtracji jest krótszy w porównaniu do czasu trwania jednego cyklu filtracji konwencjonalnej [1, 32]. Realizowane badania potwierdziły, że cykl filtracyjny był relatywnie krótki i złożo trzeba było często płukać. Dobra wytrzymałość na ścieranie zastosowanego węgla okazała się więc bardzo ważnym parametrem. Wyniki przeprowadzonych testów koagulacji w złożu z dawką koagulantu $D_k = 3,5\sqrt{B_0}$, przedstawiono w tabelach 21 – 25, w załącznikach do pracy.

Średnia długość cykli filtracji (t_c), wyznaczona w powtarzalnych testach laboratoryjnych (średnia z dziesięciu serii) wyniosła odpowiednio: R1 – 12 godzin, R2 – 10 godzin, R3 – 7 godzin, R4 – 6 godzin, R WN – 8 godzin.

11.3. Ocena skuteczności procesu koagulacji kontaktowej w złożu sorpcyjnym

Przeprowadzone badania koagulacji w złożu sorpcyjnym dawką siarczanu glinowego $D_k = 3,5\sqrt{B_0}$ wykazały bardzo dużą skuteczność procesu w zakresie usuwania barwy. W przypadku roztworów modelowych o początkowym stężeniu fenolu równym około 4 g/m³, stwierdzono skuteczność usuwania fenolu od 92,5 % do 99,5 %. Uważa się więc, co zresztą zostało uwzględnione w modelu matematycznym, że część fenolu sorbuje się na kłaczkach wygenerowanego podczas koagulacji osadu.

Podczas filtracji roztworów modelowych przez złożo sorpcyjne, bez prowadzenia jednocześnie koagulacji, skuteczność usuwania barwy wynosiła średnio podczas całego cyklu

filtracji, dla R1 – 75 - 80 %, R2 – 70 – 75 % , R3 - 70 – 75 %, R4 -65 – 70 % , skuteczność usuwania utlenialności dla wszystkich przebadanych roztworów wynosiła średnio 85 – 90 %, a fenolu - 98 %. V

Stwierdzono lepszą efektywność usuwania barwy w przypadku naturalnej wody podziemnej o $B_0 = 60 \text{ g Pt/m}^3$ w porównaniu do roztworu modelowego o takiej samej barwie. Średnie natężenie barwy w odpływie, przy takich samych warunkach prowadzenia procesu, dla wody naturalnej wynosiło $0,4 \text{ g Pt/m}^3$ (skuteczność procesu: 99,2 %) a dla roztworu modelowego około $3,5 \text{ g Pt/m}^3$ (skuteczność procesu: 94,5 %). Badania skuteczności oczyszczania naturalnej wody podziemnej z ujęcia w Koźminie Wielkopolskim w różnych układach technologicznych są także przedstawione i omówione w rozdziale 16.

12. WŁAŚCIWOŚCI OSADU POKOAGULACYJNEGO

12.1. Właściwości sorpcyjne

W celu określenia właściwości sorpcyjnych osadu pokoagulacyjnego przeprowadzono testy koagulacji w warstwie osadu zawieszonego wody o barwie początkowej $B_0 = 120 \text{ g Pt/m}^3$. Stosowano dawkę koagulantu $D_k = 38 \text{ g/m}^3$, przy liniowej prędkości przepływu wody $V_f = 3,5 \text{ m/h}$. Zastosowana prędkość mieściła się w zakresie optymalnych prędkości przepływu przez osad zawieszony, nie powodowała jego wypłukiwania do odpływu, a jednocześnie zapewniała wymaganą strukturę osadu i jego fluidyzację [1, 2].

Warstwa osadu, o wysokości około 0,5 m, wygenerowana została po 12 godzinach prowadzenia procesu. Efektywność koagulacji, po osiągnięciu stanu ustalonego wynosiła około 85 %.

Wyniki badań efektywności procesu w fazie dochodzenia do stanu ustalonego, czyli w czasie $t \in (0, 12 \text{ godzin})$ przedstawiono w tabeli 26, w załącznikach.

Po wygenerowaniu 50 – centymetrowej warstwy osadu, wyłączono dawkowanie koagulantu i do kolumny doprowadzano roztwór modelowy o barwie $B_0 = 2 \text{ g Pt/m}^3$ i stężeniu fenolu równym $C_0 = 4 \text{ g/m}^3$. W celu ustalenia zdolności sorpcyjnych osadu proces prowadzono w czasie równym długości cyklu filtracji, który wynosił 12 godzin. Po zakończeniu cyklu określono masę wygenerowanego osadu pokoagulacyjnego, która wynosiła 18,5 g. Następnie przy pomocy programu komputerowego Mathcad Professional oszacowano ilość fenolu zaadsorbowanego na osadzie podczas dwunastogodzinnego cyklu pracy układu, która była równa 74,721 mg.

Wyniki sorpcji fenolu na osadzie zestawiono w tabeli numer 27, w załącznikach, a metodę wyznaczania ilości fenolu zaadsorbowanego przedstawiono na końcu załączników.

Zdolność sorpcyjna osadu w stosunku do fenolu wyniosła około $x_{os} = 0,004 \text{ g/g}$. Wartości te stanowią średnią arytmetyczną kilkunastu wyników uzyskanych w jednakowych warunkach prowadzenia procesu.

Wyznaczona w sposób analogiczny zdolność sorpcyjna osadu po procesie koagulacji naturalnej wody podziemnej z ujęcia w Koźminie Wielkopolskim wynosiła $x_{os} = 0,001 \text{ g C/g}$.

12.2. Właściwości reologiczne

Podczas koagulacji kontaktowej w złożu sorpcyjnym, następuje wzrost w czasie gęstości osadu wygenerowanego i akumulowanego w porach materiału filtracyjnego. Zmiana uwodnienia a przez to i lepkości osadu wywołuje zmianę dyfuzyjności rozpuszczonych zanieczyszczeń do powierzchni adsorbentu.

Lepkość osadów można określić nie tylko w sposób bezpośredni, poprzez pomiar lepkościomierzem ale można ją także wyliczyć w oparciu o zmodyfikowaną postać wzoru Einsteina, znając wielkość ich powierzchni właściwej [30, 63]:

$$\eta_{os} = \eta[1 + 1,92 * 10^{-3} S_0^{1,46} (100 - u)] \quad (12.1)$$

gdzie:

η - współczynnik lepkości dynamicznej wody w danej temperaturze, [N·s/m²]

u – uwodnienie osadu, [%]

Przeprowadzone badania miały na celu:

- określenie lepkości plastycznej badanych osadów pokoagulacyjnych na początku i na końcu cyklu filtracji, poprzez pomiar krzywych płynięcia i ich aproksymacji optymalnym modelem reologicznym,
- określenie lepkości plastycznej badanych osadów pokoagulacyjnych w oparciu o znaną wielkość ich powierzchni właściwej i uwodnienia,
- porównanie wyników otrzymanych przez zastosowanie każdej z powyższych metod.

Próby do badań przygotowywano w jednakowy sposób. Po zakończeniu cyklu filtracji, wygenerowany osad wypłukiwano ze złoża a następnie zagęszczano grawitacyjnie i usuwano ilość wody, równą objętości wody zużytej do płukania.

Badania prowadzone w temperaturze 277 K, dla różnych początkowych wielkości barwy koagulowanych w złożu roztworów i różnych dawek koagulantu.

12.2. 1. Analiza wyników pomiaru lepkości osadów

Wartości naprężeń stycznych zawarto w tabeli 28, w załącznikach.

Wykresy od 42 do 46, zamieszczone w załącznikach do pracy, przedstawiają interpretację graficzną wyników pomiarów z zastosowaniem lepkościomierza współosiowego.

Wartości lepkości plastycznej zestawiono w tabeli 21. Na rysunku 25 przedstawiono zależność lepkości plastycznej od uwodnienia osadów, powstałych w wyniku koagulacji w złożu roztworów modelowych o różnej barwie początkowej. Uzyskane wyniki potwierdzają fakt wzrostu lepkości plastycznej i spadek uwodnienia osadów w czasie trwania procesu koagulacji w złożu sorpcyjnym.

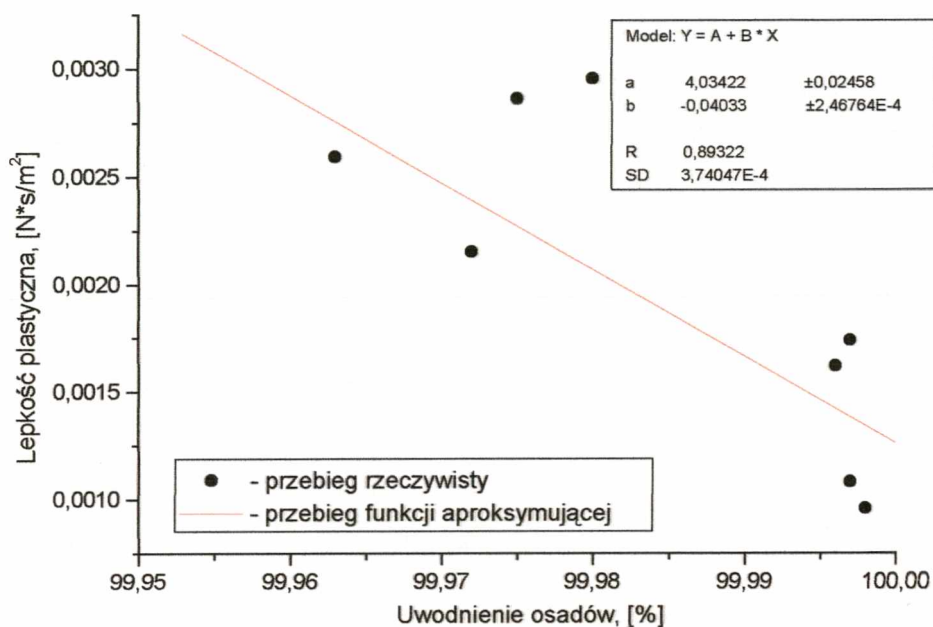
Tabela 21. Wartości lepkości plastycznej osadów przy różnych uwodnieniach

Rodzaj osadu	Wielkość uwodnienia u , [%]	Lepkość plastyczna η , [N·s/m ²]
O ₀ 30	99,998	0,00096
O ₀ 60	99,997	0,00108
O ₀ WN	99,997	0,00135
O ₀ 90	99,996	0,00162
O ₀ 120	99, 996	0,00174
O _k 30	99,972	0,00215
O _k 60	99,963	0,00259
O _k WN	99,975	0,00274
O _k 90	99, 975	0,00286
O _k 120	99,980	0,00295

Przyjęte oznaczenia:

O₀, _k 30 – osad po koagulacji w złożu sorpcyjnym roztworu modelowego o barwie początkowej $B_0 = 30 \text{ g Pt/m}^3$, na początku i na końcu cyklu filtracji (analogicznie w przypadku pozostałych osadów)

OWN₀, _k 60 – osad po koagulacji w złożu sorpcyjnym naturalnej wody podziemnej o barwie początkowej $B_0 = 60 \text{ g Pt/m}^3$, na początku i na końcu cyklu filtracji.



Rysunek 25. Zależność lepkości plastycznej osadów, powstałych w wyniku koagulacji w złożu roztworów modelowych o różnej barwie początkowej, od ich uwodnienia

12.2.2 Charakterystyka układu kapilarnego osadów pokoagulacyjnych

W oparciu o uzyskane izotermy adsorpcji dwutlenku węgla oraz adsorpcji i desorpcji par benzenu oszacowano powierzchnie właściwe i objętości porów osadów pokoagulacyjnych. Podobnie jak w przypadku badań struktury zastosowanego węgla aktywnego, zrezygnowano z pomiarów porozymetrycznych ze względu na bardzo małą powierzchnię właściwą makroporów (kilka m^2 na gram osadu pokoagulacyjnego) w porównaniu z powierzchnią właściwą mikro-i mezoporów [45, 61, 114]. Udział adsorpcji w makroporach przyjęto jako równy zero [124].

Charakterystyki układu kapilarnego badanych osadów pokoagulacyjnych o różnym uwodnieniu zestawiono w tabelach 22 i 23. Przebieg izoterm sorpcji par benzenu i dwutlenku węgla przedstawiono na rysunkach 47 – 54, w załącznikach do pracy.

Tabela 22. Rozkład powierzchni porów osadów pokoagulacyjnych

Rodzaj próby	Powierzchnia właściwa porów, m ² /g										
	Mikropory		Mikropory całkowite	Mezopory				Mezopory całkowite	Suma powierzchni mikroporów i mezoporów	S _m , BET	S _o , CO ₂
	CO ₂ < 0,4 nm	C ₆ H ₆ 0,4 – 2 nm	< 2 nm	2 – 3 nm	3 – 5 nm	5 – 10 nm	10 – 50 nm	2 – 50 nm	< 0,4 – 50 nm		
Osad, naturalna woda podziemna	90,0	45,0	135,0	8,0	13,2	8,2	0,7	30,1	165,0	26,0	140,0
Osad, B30	55,0	44,0	99,0	9,4	12,0	3,9	1,6	26,9	126,0	36,0	97,0
Osad, B60	124,0	22,0	146,0	3,4	5,1	1,5	0,7	10,7	156,0	11,0	145,0
Osad, B120	134,0	31,0	165,0	8,3	4,8	2,7	0,9	16,7	182,0	15,0	152,0

Tabela 23. Rozkład objętości porów osadów pokoagulacyjnych

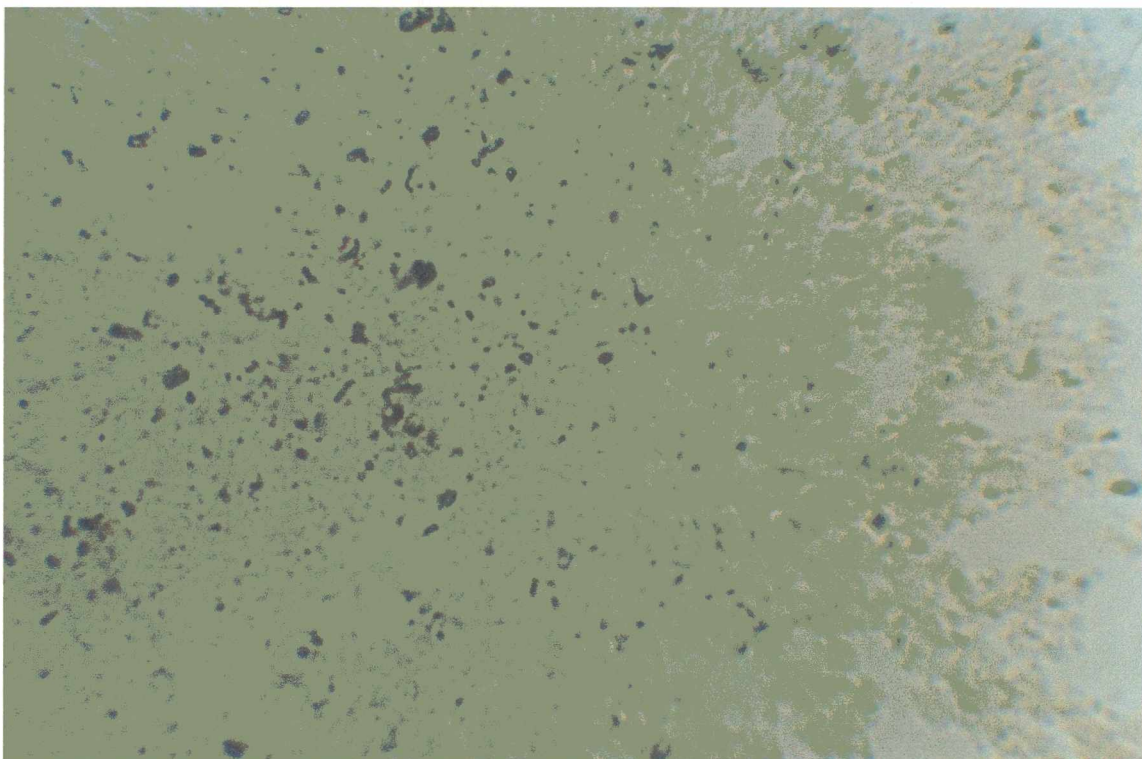
Rodzaj próby	Objętość porów, cm ³ /g									
	Mikropory		Mikropory całkowite	Mezopory				Mezopory całkowite	Suma objętości mikroporów i mezoporów	V _o , CO ₂
	CO ₂ < 0,4 nm	C ₆ H ₆ 0,4 – 2 nm	< 2 nm	2 – 3 nm	3 – 5 nm	5 – 10 nm	10 – 50 nm	2 – 50 nm	< 0,4 – 50 nm	
Osad, naturalna woda podziemna	0,034	0,017	0,051	0,004	0,005	0,004	0,003	0,016	0,067	0,057
Osad, B30	0,021	0,016	0,037	0,004	0,009	0,005	0,007	0,025	0,062	0,037
Osad, B60	0,047	0,008	0,055	0,001	0,004	0,002	0,003	0,01	0,065	0,055
Osad, B120	0,051	0,011	0,062	0,003	0,004	0,003	0,004	0,014	0,076	0,059

Z izoterm sorpcji dwutlenku węgla i benzenu, w zakresie ciśnień względnych p/p_0 poniżej 0,1, obliczono objętość ultramikraporów (efektywny promień mniejszy od 0,4 nm), to jest mikroporów dostępnych dla cząsteczek dwutlenku węgla, a niedostępnych dla benzenu i mikroporów (efektywny promień większy od 0,4 nm), dostępnych dla benzenu.

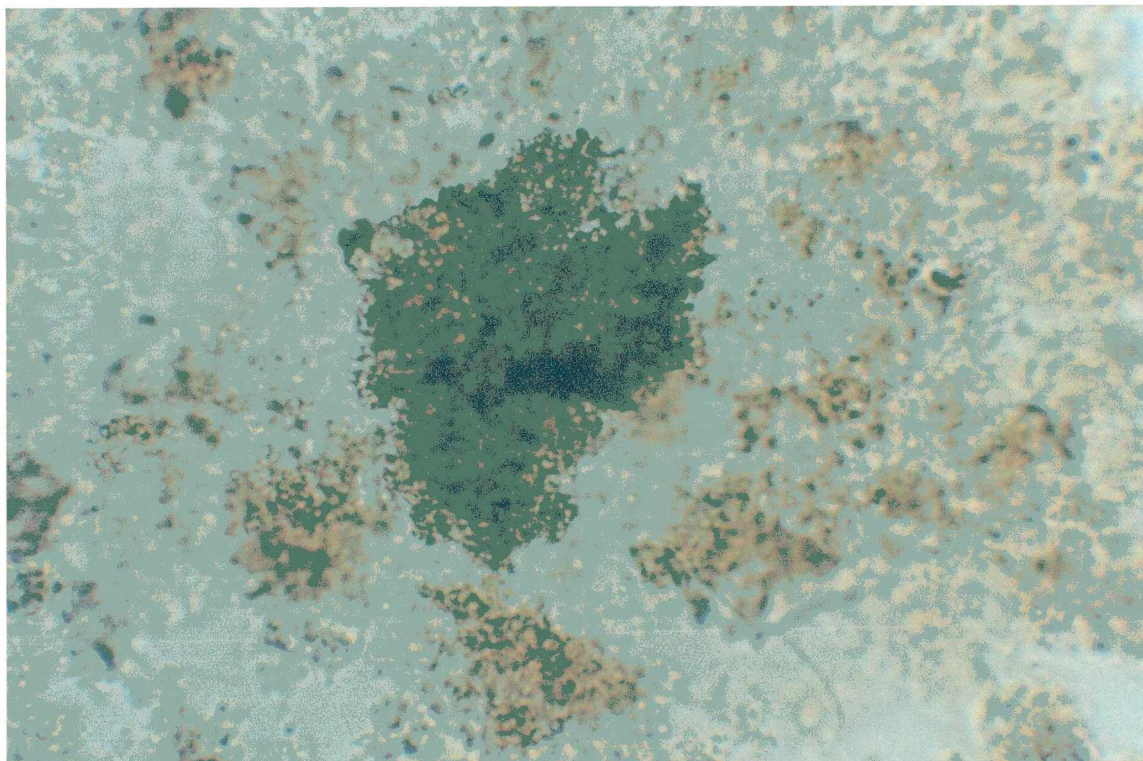
Wielkości cząsteczki dwutlenku węgla ($0,185 \text{ nm}^2$) i benzenu ($0,436 \text{ nm}^2$), a także ich gęstości, przyjęto analogicznie jak przy sorpcji na węglach aktywnych [45, 114]. Powierzchnie i objętości mikroporów i mezoporów obliczono w taki sam sposób jak w przypadku określania struktury kapilarnej węgli aktywnych. Sposób postępowania opisano w rozdziale 4.3. Obrazy mikroskopowe wygenerowanych w złożu osadów przedstawiają fotografie: 1 i 2 (osady na początku cyklu filtracji roztworu modelowego o barwie początkowej $B_0 = 30 \text{ g Pt/m}^3$ i $B_0 = 60 \text{ g Pt/m}^3$) oraz 3 i 4 (osady na końcu cyklu filtracji roztworu modelowego o barwie początkowej $B_0 = 30 \text{ g Pt/m}^3$ i $B_0 = 60 \text{ g Pt/m}^3$). Obrazy mikroskopowe potwierdzają, że podczas cyklu filtracji zachodzi aglomeracja cząstek osadu, które łącząc się ze sobą wyciskają wodę ze swoich struktur. Zjawisko to prowadzi do zmniejszenia uwodnienia osadów.



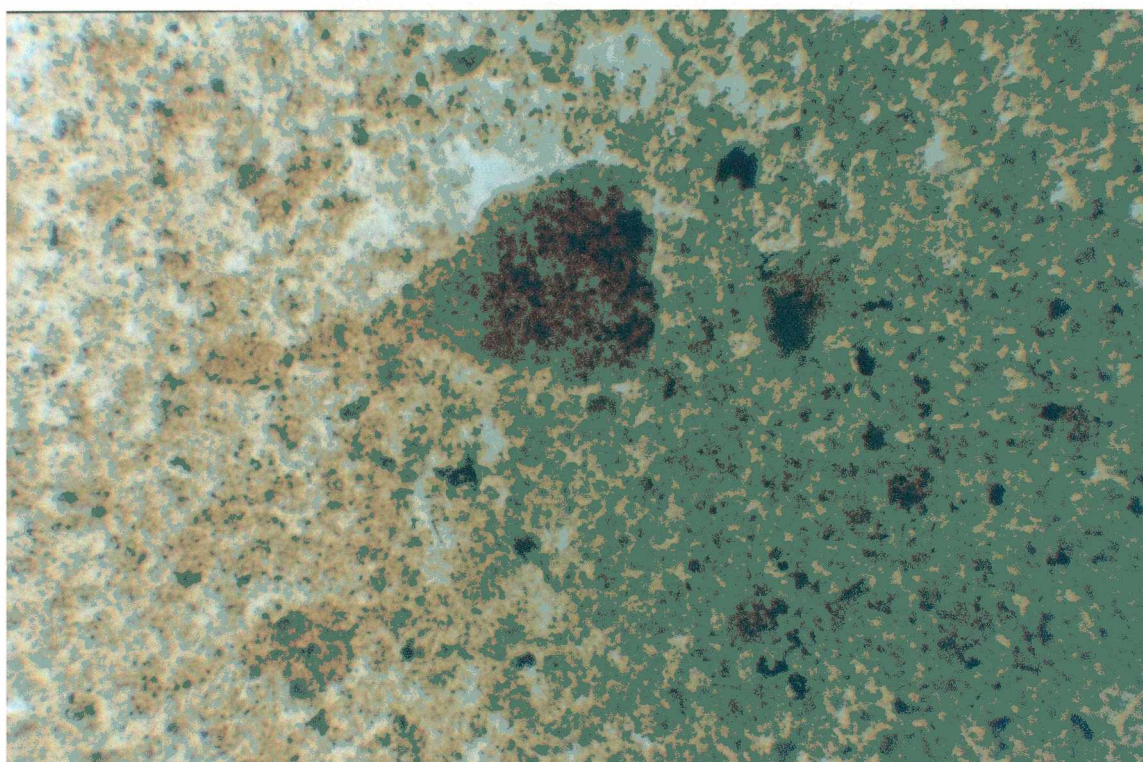
Fotografia 1. Obraz mikroskopowy struktury osadu, wygenerowanego w złożu na początku cyklu filtracji roztworu modelowego o barwie początkowej $B_0 = 30 \text{ g Pt/m}^3$ (powiększenie x 160)



Fotografia 2. Obraz mikroskopowy struktury osadu, wygenerowanego w złożu na początku cyklu filtracji roztworu modelowego o barwie początkowej $B_0 = 60 \text{ g Pt/m}^3$ (powiększenie x 160)



Fotografia 3. Obraz mikroskopowy struktury osadu, wygenerowanego w złożu na końcu cyklu filtracji roztworu modelowego o barwie początkowej $B_0 = 30 \text{ g Pt/m}^3$ (powiększenie x 160)



Fotografia 4. Obraz mikroskopowy struktury osadu, wygenerowanego w złożu na końcu cyklu filtracji roztworu modelowego o barwie początkowej $B_0 = 60 \text{ g Pt/m}^3$ (powiększenie x 160)

12.2.2.1. Analiza wyników badań grawimetrycznych układu kapilarnego osadów pokoagulacyjnych i

Identyfikację struktury porowatej osadów pokoagulacyjnych wykonano metodą sorpcyjną, która jest stosowana standardowo w technice materiałów porowatych np. węgla aktywnych [43, 45, 61, 114]. Fakt osuszania i odgazowywania pod próżnią powierzchni badanych osadów pokoagulacyjnych może budzić zastrzeżenia, ponieważ osady te w warunkach rzeczywistych pracują w stanie uwodnionym. Nie powinno to jednak wpływać na dokładność i jednoznaczność metod, a wyniki pomiarów należy traktować jako parametry pośrednio opisujące właściwości uwodnionego osadu [43, 61, 114].

Analizując parametry struktury kapilarnej badanych osadów stwierdzono, że charakteryzują się one bardzo dobrze rozwiniętą strukturą porowatą. Objętości mikro i mezoporów wynoszą w nich od 0.062 do 0.076 cm³/g, a ich powierzchnie od 126 do 182 m²/g.. W przypadku wszystkich przebadanych osadów, główny udział objętości porów przypada na mikropory, a o rozwinięciu powierzchni decydują tzw. ultramikropory o efektywnych promieniach mniejszych niż 0,4 nm.

Nie zamknięcie pętli histerezy izoterm sorpcji i desorpcji benzenu na osadach pokoagulacyjnych świadczy o dużej nieregularności ich struktury porowatej.

W tabeli 24 przedstawiono wielkości lepkości z pomiaru pośredniego i obliczonej w oparciu o powierzchnię właściwą.

Doświadczalne ustalenie wartości parametrów reologicznych osadów i zawiesin, dla różnych uwodnień i temperatur, w tym lepkości plastycznej, wymaga stosowania lepkościomierzy o bardzo dużych zakresach pomiarowych lepkości pozornych. W praktyce tylko nieliczne ze stosowanych lepkościomierzy są wyposażone w kilka różnych zestawów czynnych części pomiarowych, co daje duży zakres pomiarowy, obejmujący zarówno strefę lepkości wody oraz osadów, jak i zawiesin o uwodnieniach zmieniających się aż do konsystencji pasty [63]. W wielu przypadkach pomiar lepkości wymaga stosowania kilku urządzeń o różnych, ale zazębiających się, zakresach pomiarowych. Natomiast osady pokoagulacyjne o bardzo dużym uwodnieniu, jak np. te, które przebadano w niniejszej pracy, można uważać za ciecze niutonowskie, których lepkość podlega prawu Einsteina. Równanie (12.1) opisuje lepkość osadów dla uwodnień $u \geq 98\%$ w przypadku osadów o dużej powierzchni właściwej tj. $S_0 \geq 35 \text{ m}^2/\text{g}$ oraz dla $u \geq 94\%$, gdy osady charakteryzują się powierzchnią właściwą mniejszą lub równą $20 \text{ m}^2/\text{g}$ [63].

Tabela 24. Lepkości plastycznej osadów o różnych uwodnieniach, określone w sposób pośredni i bezpośredni

Rodzaj osadu	Lepkość plastyczna η , pomiar bezpośredni [$\text{N}\cdot\text{s}/\text{m}^2$]	Powierzchnia właściwa S_0 [m^2/g]	Lepkość plastyczna η , obliczona w oparciu o powierzchnię właściwą osadu S_0 [$\text{N}\cdot\text{s}/\text{m}^2$]
O ₀ 30	0,00096	126	0,000914
O ₀ 60	0,00108	156	0,000918
O ₀ WN	0,00135	165	0,000919
O ₀ 90	0,00162	-	-
O ₀ 120	0,00174	182	0,000920

13. KALIBRACJA I WERYFIKACJA MODELU

13.1. Kalibracja modelu

Model kalibrowano dla układów adsorpcyjnych: węgiel aktywny – roztwory modelowe o stałym stężeniu fenolu i różnych stężeniach substancji humusowych, oraz dla układu: węgiel aktywny – naturalna woda podziemna z ujęcia w Koźminie Wielkopolskim.

Parametry układów adsorpcyjnych i parametry modelu zestawiono w tabeli 25.

Tabela 25. Parametry układów adsorpcyjnych i parametry modelu

Parametr	Oznaczenie	Jednostka	Wartość
Wysokość złoża	H	m	0,5
Prędkość filtracji	V_f	m/h	5,5
Sferyczność ziaren warstwy złoża	ψ	-	0,85
Porowatość międzyziarnowa	ε	-	0,45
Gęstość węgla uwodnionego	ρ_w	kg/m ³	1900
Miarodajna średnica ziarna	d_w	m	0,002
Ilość adsorbentu (fenol) zaadsorbowana w monowarstwie na jednostkę wagi adsorbentu (roztwory modelowe)	x_m	g/kg	56,58
Stała izotermy Langmuira (roztwory modelowe)	b	m ³ /g	2,93
Ilość adsorbentu (OWO) zaadsorbowana w monowarstwie na jednostkę wagi adsorbentu (naturalna woda podziemna)	x_m	g/kg	14,62
Stała izotermy Langmuira (naturalna woda podziemna)	b	m ³ /g	3,93
Pojemność osadu na fenol	$x_{os \text{ fenol}}$	g/kg	4
Pojemność osadu na OWO	$x_{os \text{ OWO}}$	g/kg	1

Dla poszczególnych roztworów modelowych przeprowadzono badania długości cykli filtracji oraz określono uwodnienie i lepkość osadów na początku cyklu i na jego końcu. Lepkość określono metodą pośrednią w oparciu o zmodyfikowaną postać wzoru Einsteina (12.1) i w sposób bezpośredni, posługując się lepkościomierzem rotacyjnym Rheotest 2, wyposażonym w cylindry współosiowe i urządzenie stożek – płytka. Rezultaty powtarzalnych wyników, uzyskanych podczas badań doświadczalnych zestawiono w tabelach 26 i 27.

W tabeli 26 zastosowano następujące oznaczenia:

O 30 – osad po koagulacji w złożu sorpcyjnym roztworu modelowego o barwie początkowej $B_0 = 30 \text{ g Pt/m}^3$ (analogicznie w przypadku pozostałych osadów)

OWN 60 – osad po koagulacji w złożu sorpcyjnym naturalnej wody podziemnej o barwie początkowej $B_0 = 60 \text{ g Pt/m}^3$

Tabela 26. Parametry osadów pokoagulacyjnych, na początku i na końcu procesu koagulacji w złożu sorpcyjnym

	Rodzaj badanego osadu				
	O 30	O 60	O 90	O 120	OWN 60
Uwodnienie u_p , [%]	99,998	99,997	99,996	99,996	99,997
Uwodnienie u_k , [%]	99,972	99,963	99,975	99,980	99,975
Lepkość plastyczna η_{op} [N·s/m ²] pomiar bezpośredni	0,00096	0,00108	0,00162	0,00174	0,00135
Lepkość plastyczna η_{ok} [N·s/m ²] pomiar bezpośredni	0,00215	0,00259	0,00286	0,00295	0,00274
Powierzchnia właściwa osadu S_0 [m ² /g]	126	156	-	182	165
Lepkość plastyczna η_{op} [N·s/m ²] obliczona w oparciu o S_0	0,000914	0,000918	-	0,000920	0,000919

Tabela 27. Średnia długość cykli filtracji (t_c), wyznaczona w powtarzalnych testach laboratoryjnych (średnia z dziesięciu serii)

Rodzaj badanego roztworu				
Roztwór modelowy o $B_0 = 30 \text{ g Pt/m}^3$ RM 30	Roztwór modelowy o $B_0 = 60 \text{ g Pt/m}^3$ RM 60	Roztwór modelowy o $B_0 = 90 \text{ g Pt/m}^3$ RM 90	Roztwór modelowy o $B_0 = 120 \text{ g Pt/m}^3$ RM 120	Naturalna woda podziemna $B_0 = 60 \text{ g Pt/m}^3$ WN 60
12 h	10 h	7 h	6 h	8 h

Procedurę wyznaczania parametrów modelu przedstawiono dla układu adsorpcyjnego z roztworem modelowym o barwie początkowej równej 30 g Pt/m^3 (RM 30).

Wartość parametru „z” obliczono w oparciu o przekształcone równanie długości cyklu filtracji (5.12):

$$z = \frac{t_c V_f}{\psi H \ln \left(\frac{100 - u_k}{100 - u_p} \right)} \quad (13.1)$$

stąd dla roztworu modelowego o barwie początkowej $B_0 = 30 \text{ g Pt/m}^3$ (RM 30), wielkość parametru „z” wynosi:

$$z = \frac{12 \cdot 5,5}{0,85 \cdot 0,5 \cdot \ln \left(\frac{100 - 99,972}{100 - 99,998} \right)} = \frac{66}{1,12} = 58,93 \quad (13.2)$$

Obliczone wartości parametru „z” dla przebadanych roztworów zestawiono w tabeli numer 28.

Tabela 28. Wartości parametru „z”

Rodzaj badanego roztworu				
RM 30	RM 60	RM 90	RM 120	WN 60
58,93	51,40	49,36	48,53	48,89

Powtarzalne wyniki eksperymentów oraz przeprowadzone obliczenia wykazały w przybliżeniu stałość parametru „z”, którego średnią wartość przyjęto na poziomie „z”_{sr} = 52.

Wartość parametru A , wyliczona z równania (5.34), jest stała dla analizowanego układu adsorpcyjnego i wynosi:

$$A = \frac{0,5}{1,53 \cdot 10^{-3}} \frac{144(1-0,45)^2}{0,45(0,002)^2[6(1-0,45)+0,45]} = 326,8 \frac{43,56}{6,75 \cdot 10^{-6}} = 2,11 \cdot 10^9 \text{ s/m}^2 \quad (13.3)$$

Wartość współczynnika dyfuzji molekularnej fenolu obliczono ze wzoru (3.54, 5.32). Podstawiając dane numeryczne:

stała Boltzmana $K_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$,

temperatura procesu $T = 24^\circ\text{C} = 297 \text{ K}$,

współczynnik lepkości dynamicznej ośrodka (wody) $\eta_w = 0,91 \cdot 10^{-3} \text{ N}\cdot\text{s/m}^2$ (dla temperatury wody $T = 297 \text{ K}$)

średnica cząstki adsorbentu (fenolu), obliczona ze wzoru (13.4):

$$d = \sqrt[3]{\frac{6M_{cz}}{\pi A \rho_a}} \quad (13.4)$$

gdzie:

ρ_a - gęstość adsorbentu = 1 g/cm^3

M_{cz} - masa cząsteczkowa fenolu, [g]

A - liczba Avogadra = $6,02252 \cdot 10^{23}$

stad:

$$d_{fenol} = \sqrt[3]{2,98 \cdot 10^{-22}} = 6,68 \cdot 10^{-8} \text{ cm} = 6,68 \cdot 10^{-10} \text{ m} \quad (13.5)$$

otrzymano:

$$D_m = \frac{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 297}{3 \cdot \pi \cdot 0,91 \cdot 10^{-3} \cdot 6,68 \cdot 10^{-10}} = \frac{4,1 \cdot 10^{-21}}{5,73 \cdot 10^{-12}} = 7,15 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s} \quad (13.6)$$

W oparciu o równanie (5.31) można przedstawić wartość współczynnika dyspersji hydrodynamicznej jako:

$$D_x = \vec{V}_x k_x^n + 7,15 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s} \quad (13.7)$$

Jednak już na samym początku cyklu, na skutek odkładania się osadu pokoagulacyjnego w złożu i wzrostu lepkości ośrodka, następuje spadek wartości współczynnika dyfuzji molekularnej (D_m^p) a przez to i współczynnika dyspersji hydrodynamicznej (D_x^p).

$$D_m^p = \frac{D_m}{\frac{\eta_{osp}}{\eta_w}} \quad (13.8)$$

stąd:

$$D_m^p = \frac{7,15 \cdot 10^{-10}}{\frac{0,96 \cdot 10^{-3}}{0,91 \cdot 10^{-3}}} = \frac{7,15 \cdot 10^{-10}}{1,055} = 6,78 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s} \quad (13.9)$$

tak więc wielkość współczynnika dyspersji hydrodynamicznej na początku cyklu filtracji (D_x^p) wynosi:

$$D_x^p = \vec{V}_x k_x^n + 6,78 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s} \quad (13.10)$$

W badaniach laboratoryjnych wyznaczono zdolność adsorpcyjną osadu wodorotlenku glinu w stosunku do fenolu i związków rozpuszczonych, mierzonych poziomem OWO. Przyjęto wartości średnie określone na podstawie szeregu powtarzalnych wyników: $x_{os(OWO)} = 0,001 \text{ g C/g}$ i $x_{os(fenol)} = 0,004 \text{ g/g}$.

Stężenie zawiesiny dopływającej do filtru (C_{os}^p), określono z formuły (5.9), w której wielkość dawki koagulantu równa jest $19,17 \text{ g/m}^3$.

Stężenie zawiesiny dopływającej do filtru (C_{os}^p) wynosi:

$$C_{os}^p = 0,55 \cdot 19,17 + 0,25B = 18,04 \text{ g/m}^3 \quad (13.11)$$

Zmierzona wartość stężenia osadu pokoagulacyjnego (C_{os}^k) na końcu cyklu filtracji wynosi:

$$C_{os}^k = 275 \text{ g/m}^3 \quad (13.12)$$

Następnie w oparciu o formułę (5.41) obliczono stężenie adsorbentu w złożu przed procesem adsorpcji na węglu, na początku cyklu filtracji (C_0^p):

$$C_0^p = 4 - 0,004 \cdot 18,04 = 3,93 \text{ g/m}^3 \quad (13.13)$$

i ze wzoru (5.42) to samo stężenie na końcu cyklu filtracji (C_0^k):

$$C_0^k = 4 - 0,004 \cdot 275 = 2,90 \text{ g/m}^3 \quad (13.14)$$

Testy laboratoryjne wykazały, że początkowe stężenie fenolu w odpływie z warstwy H, po uwzględnieniu właściwości sorpcyjnych osadu wodorotlenku glinu (C_e^p), równe jest średnio $0,1 \text{ g/m}^3$. Znając rzeczywistą wielkość C_e^p , wyliczono wartość współczynnika dyspersji hydrodynamicznej na początku cyklu filtracji, z przekształconego wzoru (5.33):

$$D_x^p = -\frac{\ln \frac{C_e^p}{C_0^p}}{A} \quad (13.15)$$

podstawiając wartości numeryczne otrzymano:

$$D_x^p = -\frac{\ln \frac{0,1}{3,93}}{2,11 \cdot 10^9} = 1,75 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s} \quad (13.16)$$

Znajomość wielkości współczynnika dyspersji hydrodynamicznej umożliwiła wyliczenie składnika dyspersji turbulentnej ($\vec{V}_x k_x^n$) i dyspersyjności systemu (k_x).

$$\vec{V}_x k_x^n = D_x^p - D_m^p \quad (13.17)$$

$$\vec{V}_x k_x^n = 1,75 \cdot 10^{-9} - 6,78 \cdot 10^{-10} = 1,072 \cdot 10^{-9} \quad (13.18)$$

$$k_x^n = \frac{D_x^p - D_m^p}{\vec{V}_x} \quad (13.19)$$

stąd dla $n = 1$

$$k_x = \frac{1,75 \cdot 10^{-9} - 6,78 \cdot 10^{-10}}{1,53 \cdot 10^{-3}} = \frac{1,072 \cdot 10^{-9}}{1,53 \cdot 10^{-3}} = 7,01 \cdot 10^{-7} \text{ m} \quad (13.20)$$

Współczynnik dyfuzji molekularnej, a co za tym idzie współczynnik dyspersji hydrodynamicznej zmieniają się wraz ze zmianą lepkości ośrodka ($D_m = f(\eta)$, $D_x = f(\eta)$). Wzrost stężenia osadu w złożu podczas trwania procesu filtracji, powoduje wzrost lepkości i zmniejszenie współczynników D_m i D_x na końcu cyklu filtracji.

$$D_m^k = \frac{D_m^p}{\frac{\eta_{osk}}{\eta_w}} \quad (13.21)$$

stąd:

$$D_m^k = \frac{6,78 \cdot 10^{-10}}{\frac{2,15 \cdot 10^{-3}}{0,91 \cdot 10^{-3}}} = \frac{6,78 \cdot 10^{-10}}{2,36} = 2,87 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s} \quad (13.22)$$

Znajomość wielkości dyspersji turbulentnej ($\vec{V}_x k_x^n$) umożliwiła oszacowanie wielkości współczynnika dyspersji hydrodynamicznej na końcu cyklu filtracji:

$$D_x^k = \vec{V}_x k_x^n + D_m^k \text{ m}^2/\text{s} \quad (13.23)$$

$$D_x^k = 1,072 \cdot 10^{-9} + 2,87 \cdot 10^{-10} = 1,359 \cdot 10^{-9} \quad (13.24)$$

Stężenie adsorbentu w odpływie z kolumny na końcu cyklu filtracji wyliczono ze wzoru (5.44):

$$(C_e^k)^* = 2,90 \exp(-2,11 \cdot 10^9 \cdot 1,36 \cdot 10^{-9}) = 2,90 \cdot 0,057 = 0,16 \text{ g/m}^3 \quad (13.25)$$

W tabeli 29 zestawiono wielkości poszczególnych parametrów modelu dla wszystkich rodzajów roztworów modelowych.

Tabela 29. Parametry modelu dla różnych rodzajów roztworów modelowych

Parametr	Jednostka	Rodzaj roztworu modelowego			
		RM 30	RM 60	RM 90	RM 120
D_m^p	m^2/s	$6,78 \cdot 10^{-10}$	$6 \cdot 10^{-10}$	$4,02 \cdot 10^{-10}$	$3,74 \cdot 10^{-10}$
D_k	g/m^3	19,17	27,11	33,20	38,34
C_{os}^p	g/m^3	18,04	29,91	40,76	51,09
C_{os}^k	g/m^3	275	371	255	428
C_0^p	g/m^3	3,93	3,88	3,83	3,80
C_0^k	g/m^3	2,90	2,52	2,98	2,29
$(C_e^p)^*$	g/m^3	0,1	0,1	0,1	0,1
D_x^p	m^2/s	$1,739 \cdot 10^{-9}$	$1,73 \cdot 10^{-9}$	$1,728 \cdot 10^{-9}$	$1,724 \cdot 10^{-9}$
$\vec{V}_x k_x^n$	m^2/s	$1,072 \cdot 10^{-9}$	$1,13 \cdot 10^{-9}$	$1,326 \cdot 10^{-9}$	$1,35 \cdot 10^{-9}$
D_m^k	m^2/s	$2,87 \cdot 10^{-10}$	$2,11 \cdot 10^{-10}$	$1,28 \cdot 10^{-10}$	$1,15 \cdot 10^{-10}$
D_x^k	m^2/s	$1,359 \cdot 10^{-9}$	$1,341 \cdot 10^{-9}$	$1,454 \cdot 10^{-9}$	$1,465 \cdot 10^{-9}$
$(C_e^k)^*$	g/m^3	0,16	0,15	0,14	0,11

Ilość cykli filtracji do wyczerpania pojemności sorpcyjnej węgla $(N)^*$ określono z formuły (5.47):

$$(N)^* = \frac{4 \cdot 56,58 \cdot 2,93 \cdot [0,1 + 0,16] \cdot 1900 \cdot 0,55}{\{2 + (2,93 \cdot 0,26)\} [3,93 - (0,1) + 2,9 - 0,16] 52 \cdot 0,85 \cdot \ln\left(\frac{100 - 99,972}{100 - 99,998}\right)} = \frac{180169,05}{2113,5} = 85,25 \quad (13.26)$$

Poniżej przedstawiono procedurę wyznaczania parametrów modelu dla układu adsorpcyjnego z naturalnej wody podziemnej z ujęcia w Koźminie Wielkopolskim, o barwie początkowej (po wstępnym napowietrzaniu i sedymentacji) równej około 60 g Pt/m³ (WN 60).

W przypadku roztworów modelowych, wyznaczenie współczynnika dyfuzji molekularnej nie nastęczało trudności, ze względu na znane parametry cząstki analizowanego adsorbentu – fenolu. W analizowanej wodzie naturalnej, występujące w niej cząstki organiczne charakteryzowały się bardzo dużą różnorodnością i budową, dlatego wprowadzono tzw. zastępczy współczynnik dyfuzji molekularnej, który w sposób uśredniony charakteryzuje właściwości adsorpcyjne mieszaniny, wyrażony równaniem (3.74) [37].

Średnia, wyznaczona wartość współczynnika D_{mz} dla badanej wody podziemnej i węgla aktywnego Chemviron Carbon oszacowana została na poziomie:

$$D_{mz} = 2,77 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s} \quad (13.27)$$

$$D_x = \vec{V}_x k_x^n + 2,77 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s} \quad (13.28)$$

Postępując analogicznie jak w przypadku roztworów modelowych, wyliczono wielkość współczynnika dyfuzji molekularnej i współczynnika dyspersji hydrodynamicznej na początku cyklu filtracji.

$$D_{mz}^p = \frac{2,77 \cdot 10^{-10}}{\frac{1,35 \cdot 10^{-3}}{0,91 \cdot 10^{-3}}} = \frac{2,77 \cdot 10^{-10}}{1,48} = 1,87 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s} \quad (13.29)$$

Następnie określono stężenie zawiesiny dopływającej do filtru (C_{os}^p). Wielkość dawki koagulantu, która wynosiła 27,11 g/m³ obliczono w oparciu o formułę (5.10):

$$C_{os}^p = 0,55 \cdot 27,11 + 0,25B = 29,9 \text{ g/m}^3 \quad (13.30)$$

Zmierzona wartość stężenia osadu pokoagulacyjnego (C_{os}^k) na końcu cyklu filtracji wynosi:

$$C_{os}^k = 250 \text{ g/m}^3 \quad (13.31)$$

Ze wzoru (5.41) określono wartość stężenia adsorbentu na początku cyklu filtracji (C_0^p):

$$C_0^p = 10,5 - 0,001 \cdot 29,9 = 10,47 \text{ g/m}^3 \quad (13.32)$$

i w oparciu o równanie (5.42) na końcu cyklu (C_0^k):

$$C_0^k = 10,5 - 0,001 \cdot 250 = 10,25 \text{ g/m}^3 \quad (13.33)$$

Testy laboratoryjne wykazały, że początkowe stężenie odpływu związków organicznych, mierzonych jako stężenie ogólnego węgla organicznego, z warstwy H, po uwzględnieniu właściwości sorpcyjnych osadu wodorotlenku glinu (C_e^p), równe jest średnio $2,8 \text{ g C/m}^3$. Znając rzeczywistą wielkość C_e^p , wyliczono wartość współczynnika dyspersji hydrodynamicznej na początku cyklu filtracji, z przekształconego wzoru (5.33):

$$D_x^p = -\frac{\ln \frac{2,8}{10,47}}{2,11 \cdot 10^9} = 6,25 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s} \quad (13.34)$$

Następnie ze wzoru (5.17) wyliczono wielkość składnika dyspersji turbulentnej:

$$\vec{V}_x k_x^n = 6,25 \cdot 10^{-10} - 1,87 \cdot 10^{-10} = 4,38 \cdot 10^{-10} \quad (13.35)$$

a ze wzoru (13.19) dyspersyjność systemu:

$$k_x^1 = \frac{6,25 \cdot 10^{-10} - 1,87 \cdot 10^{-10}}{1,53 \cdot 10^{-3}} = \frac{4,38 \cdot 10^{-10}}{1,53 \cdot 10^{-3}} = 2,86 \cdot 10^{-7} \text{ m} \quad (13.36)$$

Wyliczono wielkość zastępczego współczynnika dyfuzji molekularnej na końcu cyklu filtracji:

$$D_{mz}^k = \frac{1,87 \cdot 10^{-10}}{\frac{2,74 \cdot 10^{-3}}{0,91 \cdot 10^{-3}}} = \frac{1,87 \cdot 10^{-10}}{3,01} = 6,21 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s} \quad (13.37)$$

i ze wzoru (14.23) współczynnik dyspersji hydrodynamicznej na końcu cyklu filtracji:

$$D_{xz}^k = 4,38 \cdot 10^{-10} + 6,21 \cdot 10^{-11} = 5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s} \quad (13.38)$$

Ze wzoru (5.44) określono stężenie adsorbentu w odpływie z kolumny na końcu cyklu filtracji, którego wartość wyniosła:

$$(C_e^k)^* = 10,25 \exp(-2,11 \cdot 10^9 \cdot 5 \cdot 10^{-10}) = 10,25 \cdot 0,35 = 3,57 \text{ g C/m}^3 \quad (13.39)$$

Ilość cykli filtracji naturalnej wody podziemnej do wyczerpania pojemności sorpcyjnej węgla (N)* wynosi:

$$(N)^* = \frac{4 \cdot 14,62 \cdot 3,93 \cdot [2,8 + 3,57] \cdot 1900 \cdot 0,55}{\{2 + (3,93 \cdot 6,37)\} [10,47 - (2,8) + 10,25 - 3,57] 52 \cdot 0,85 \cdot \ln \left(\frac{100 - 99,33}{100 - 99,92} \right)} = \frac{1529873,91}{36351,47} = 42,09 \quad (13.40)$$

W tabeli 30 zestawiono wielkości poszczególnych parametrów modelu dla naturalnej wody podziemnej.

Tabela 30. Parametry modelu dla naturalnej wody podziemnej

		Rodzaj wody
Parametr	Jednostka	WN
D_m^p	m^2/s	$1,87 \cdot 10^{-10}$
D_k	g/m^3	27,11
C_{os}^p	g/m^3	29,9
C_{os}^k	g/m^3	250,4
C_0^p	g/m^3	10,47
C_0^k	g/m^3	10,25
$(C_e^p)^*$	gC/m^3	2,8
D_x^p	m^2/s	$6,25 \cdot 10^{-10}$
$\vec{V}_x k_x^n$	m^2/s	$4,38 \cdot 10^{-10}$
D_m^k	m^2/s	$6,21 \cdot 10^{-11}$
D_x^k	m^2/s	$5 \cdot 10^{-10}$
$(C_e^k)^*$	gC/m^3	3,57

W tabeli numer 31 zestawiono ilości cykli filtracji w jednym cyklu sorpcyjnym, trwającym aż do wyczerpania pojemności węgla, a także ilość dób pracy filtra sorpcyjnego w przypadku wysokości złoża $H = 0,5$ m, dla poszczególnych rodzajów badanych roztworów i naturalnej wody podziemnej.

Tabela 31. Długości czasów pracy złoża sorpcyjnego do momentu uzyskania punktu przebiccia dla różnych rodzajów roztworów modelowych i naturalnej wody podziemnej

	Rodzaj badanego roztworu				
	RM 30	RM 60	RM 90	RM 120	WN 60
Ilość cykli filtracji w jednym cyklu sorpcyjnym	85	93	116	133	42
Średnia długość cyklu filtracji [h]	12	10	7	6	8
Ilość dób pracy filtra, $H = 0,5$ m	43	39	34	33	14

13.2. Weryfikacja modelu

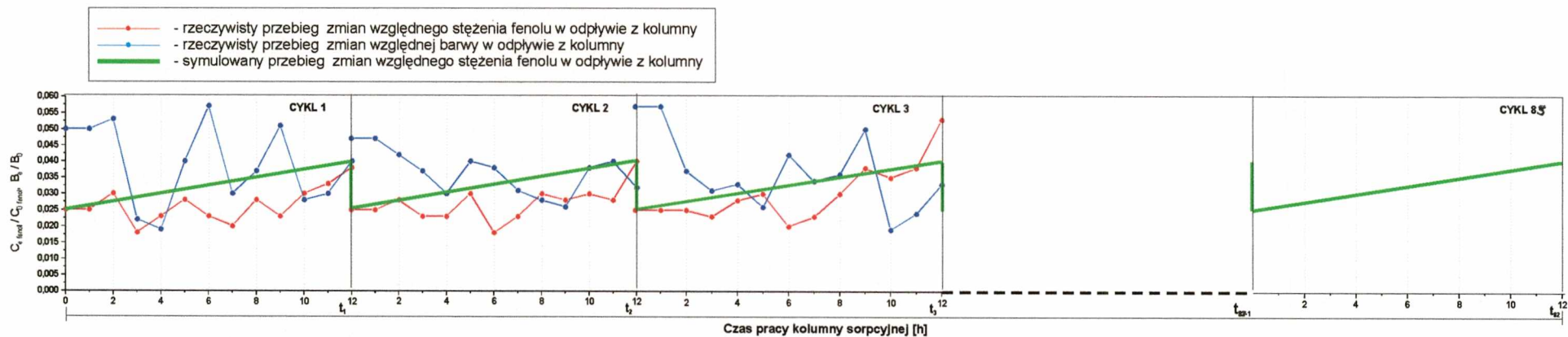
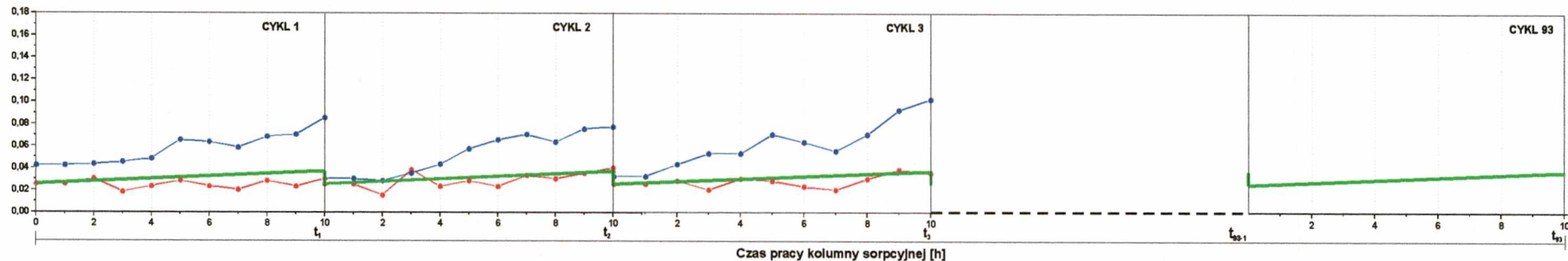
Weryfikację modelu dokonano porównując krzywe kinetyczne zmian względnego stężenia fenolu w odpływie, uzyskane w bezpośrednim pomiarze, z krzywymi symulowanymi sformułowanym modelem. Krzywe przedstawiono na rysunkach 26 – 30.

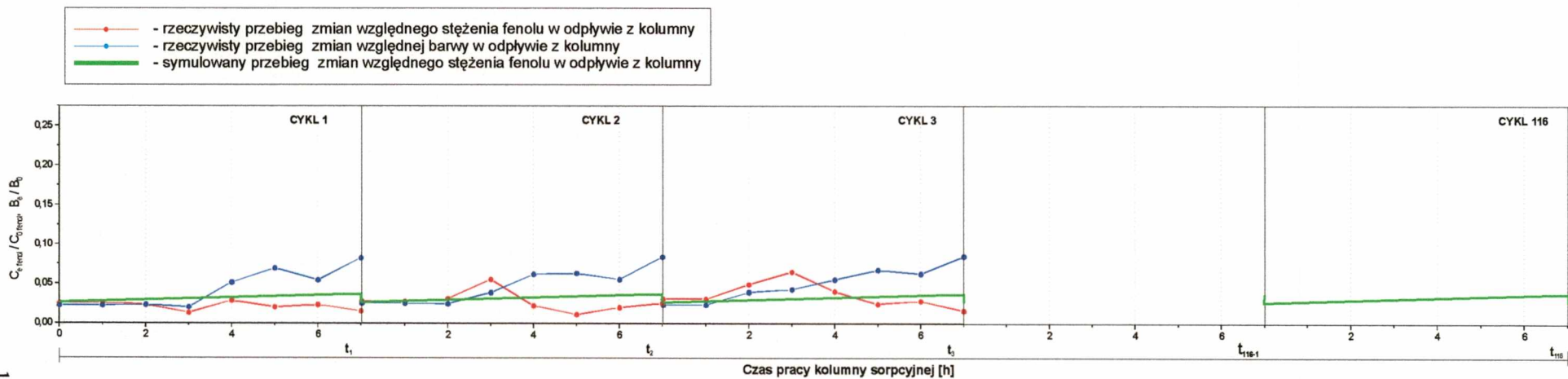
W celu zobrazowania zmian w stężeniach względnych fenolu, wykresy przedstawiono przyjmując bardzo dokładną skalę stężeń względnych na osi rzędnych. Zmiany te były na tyle małe, że różniły się na drugim miejscu po przecinku.

Z przebiegu krzywych wynika relatywnie duża zgodność wyników pomierzonych z wynikami prognozowanymi. Średnia różnica pomiędzy wynikami zmierzonymi i prognozowanymi modelem wynosi około 31 %. W jednym przypadku, przy koagulacji roztworu modelowego o barwie początkowej $B = 90$ g Pt/m³, różnica między wartością pomierzoną fenolu w odpływie z kolumny i wartością prognozowaną, wynosi ponad 200 %.

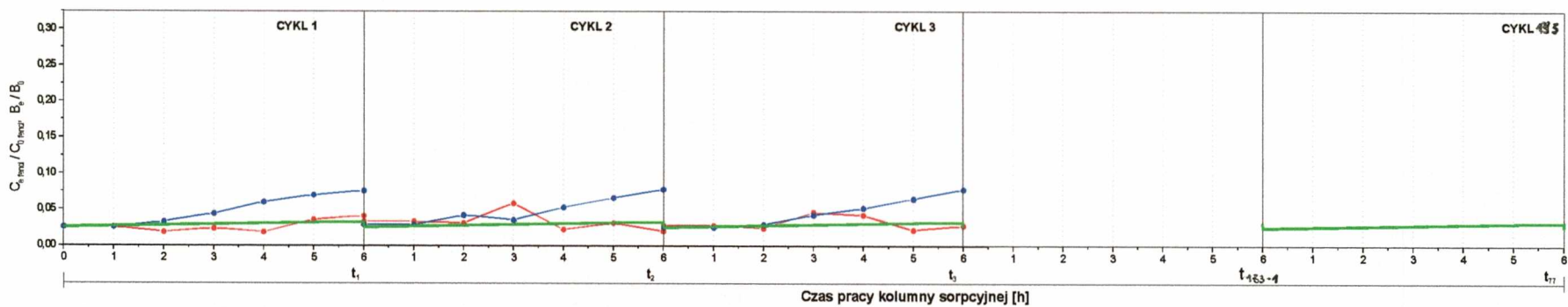
Biorąc pod uwagę fakt, że wielkości stężeń mierzonych różniły się między sobą na drugim miejscu po przecinku, to błąd na poziomie 31% jest błędem akceptowalnym. W przypadku naturalnej wody podziemnej różnica pomiędzy wynikami pomierzonymi i prognozowanymi wynosiła średnio 14 %.

Pomierzone i prognozowane wielkości względnych stężeń fenolu i rozpuszczonych związków organicznych mierzonych jako OWO oraz procentowe różnice między wielkościami pomierzonymi i prognozowanymi zestawiono w tabeli numer 32.

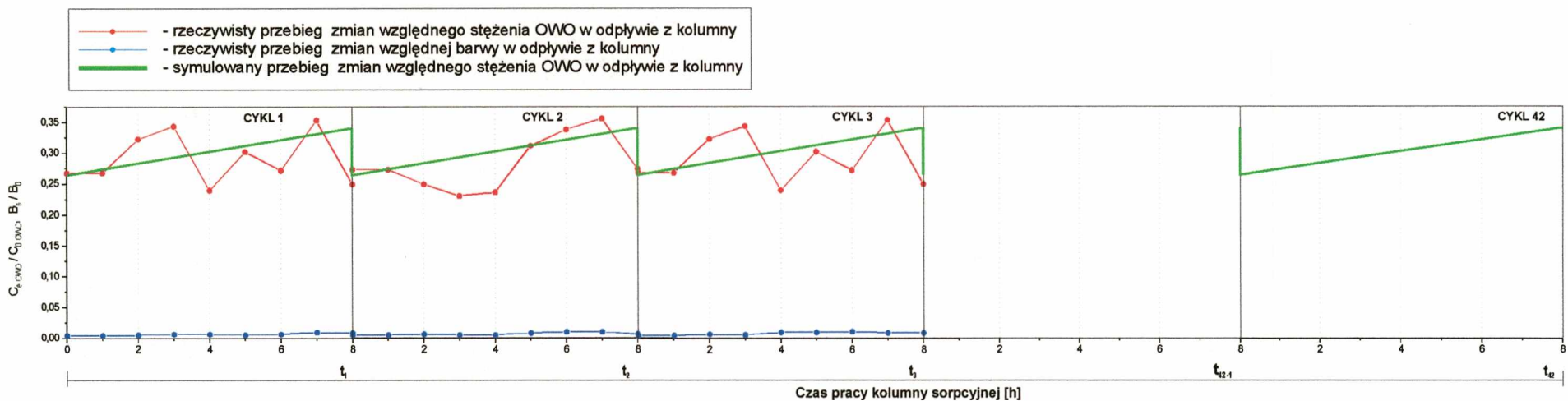
Rysunek 26. Rzeczywiste rozkłady względnego stężenia fenolu i względnej barwy w odplywie z kolumny oraz rozkłady symulowane modelem, $B_0=30 \text{ g Pt/m}^3$, $C_{0 \text{ fenol}} = 4 \text{ g/m}^3$ Rysunek 27. Rzeczywiste rozkłady względnego stężenia fenolu i względnej barwy w odplywie z kolumny oraz rozkłady symulowane modelem, $B_0=60 \text{ g Pt/m}^3$, $C_{0 \text{ fenol}} = 4 \text{ g/m}^3$



Rysunek 28. Rzeczywiste rozkłady względnego stężenia fenolu i względnej barwy w odplywie z kolumny oraz rozkłady symulowane modelem, $B_s=90 \text{ g Pt/m}^3$, $C_{0,rel}=4 \text{ g/m}^3$



Rysunek 29. Rzeczywiste rozkłady względnego stężenia fenolu i względnej barwy w odplywie z kolumny oraz rozkłady symulowane modelem, $B_s=120 \text{ g Pt/m}^3$, $C_{0,rel}=4 \text{ g/m}^3$



Rysunek 30. Rzeczywiste rozkłady względnego stężenia OWO i względnej barwy w odpływie z kolumny oraz rozkłady symulowane modelem, $B_0=60 \text{ g Pt/m}^3$, $C_{OWO0}=10,5 \text{ g/m}^3$

Tabela. 32. Porównanie zmierzonych i prognozowanych wielkości stężeń fenolu i rozpuszczonych związków organicznych mierzonych jako OWO w odpływie z kolumny po procesie koagulacji w złożu sorpcyjnym

Czas pracy złoża [h]	Wynik zmierzony [g/m ³]	Wynik prognozowany [g/m ³]	Różnica [%]	Czas pracy złoża [h]	Wynik zmierzony [g/m ³]	Wynik prognozowany [g/m ³]	Różnica [%]
RM 30, cykl 1				RM 90, cykl 1			
1	0,10	0,1000	0,00	1	0,10	0,1000	0,00
2	0,12	0,1100	8,33	2	0,09	0,1068	18,67
3	0,07	0,1148	64,00	3	0,05	0,1132	126,40
4	0,09	0,1252	39,11	4	0,11	0,1201	9,18
5	0,11	0,1252	13,82	5	0,08	0,1268	58,50
6	0,09	0,1304	44,89	6	0,09	0,1332	48,00
7	0,08	0,1351	68,88	7	0,06	0,1401	133,50
8	0,11	0,1400	27,27	RM 90, cykl 2			
9	0,09	0,1448	60,89	1	0,10	0,1000	0,00
10	0,12	0,1501	25,08	2	0,11	0,1068	2,91
11	0,13	0,1552	19,38	3	0,20	0,1132	43,40
12	0,15	0,1600	6,67	4	0,08	0,1201	50,13
RM 30, cykl 2				5	0,04	0,1268	217,00
1	0,10	0,1000	0,00	6	0,07	0,1332	90,29
2	0,11	0,1100	0,00	7	0,09	0,1401	55,67
3	0,09	0,1148	27,56	RM 90, cykl 3			
4	0,09	0,1252	39,11	1	0,10	0,1000	0,00
5	0,12	0,1252	4,33	2	0,16	0,1068	33,25
6	0,07	0,1304	86,29	3	0,21	0,1132	46,10
7	0,09	0,1351	50,11	4	0,13	0,1201	7,62
8	0,12	0,1400	16,67	5	0,08	0,1268	58,50
9	0,11	0,1448	31,64	6	0,09	0,1332	48,00
10	0,12	0,1501	25,08	7	0,05	0,1401	180,20
11	0,11	0,1552	41,09	RM 120, cykl 1			
12	0,16	0,1600	0,00	1	0,10	0,1000	0,00
RM 30, cykl 3				2	0,07	0,1020	45,71
1	0,10	0,1000	0,00	3	0,09	0,1040	15,56
2	0,10	0,1100	10,00	4	0,07	0,1060	51,43
3	0,09	0,1148	27,56	5	0,14	0,1080	22,86
4	0,11	0,1252	13,82	6	0,16	0,1100	31,25
5	0,12	0,1252	4,33	RM 120, cykl 2			
6	0,08	0,1304	63,00	1	0,10	0,1000	0,00
7	0,09	0,1351	50,11	2	0,11	0,1020	7,27
8	0,12	0,1400	16,67	3	0,21	0,1040	50,48
9	0,15	0,1448	3,47	4	0,08	0,1060	32,50
10	0,14	0,1501	7,21	5	0,11	0,1080	1,82
11	0,15	0,1552	3,47	6	0,07	0,1100	57,14
12	0,21	0,1600	23,81	RM 120, cykl 3			
RM 60, cykl 1				1	0,09	0,1000	11,11
1	0,10	0,1000	0,00	2	0,08	0,1020	27,50
2	0,11	0,1056	4,00	3	0,15	0,1040	30,67
3	0,08	0,1110	38,75	4	0,14	0,1060	24,29
4	0,12	0,1168	2,67	5	0,07	0,1080	54,29
5	0,11	0,1224	11,27	6	0,09	0,1100	22,22
6	0,09	0,1276	41,78	WN 60, cykl 1			
7	0,08	0,1336	67,00	1	2,80	2,800	0,00
8	0,12	0,1388	15,67	2	3,38	2,916	13,73

Czas pracy złoża [h]	Wynik zmierzony [g/m ³]	Wynik prognozowany [g/m ³]	Różnica [%]	Czas pracy złoża [h]	Wynik zmierzony [g/m ³]	Wynik prognozowany [g/m ³]	Różnica [%]
9	0,15	0,1444	3,73	3	3,60	3,0240	16,00
10	0,14	0,1500	7,17	4	2,51	3,1342	24,87
RM 60, cykl 2				5	3,16	3,2406	2,55
1	0,12	0,1000	16,67	6	2,85	3,3505	17,56
2	0,06	0,1056	76,00	7	3,71	3,4598	6,75
3	0,11	0,1110	0,91	8	2,61	3,5700	36,78
4	0,14	0,1168	16,57	WN 60, cykl 2			
5	0,09	0,1224	36,00	1	2,90	2,8000	3,45
6	0,08	0,1276	59,50	2	2,65	2,9158	10,03
7	0,12	0,1336	11,33	3	2,45	3,0240	23,43
8	0,13	0,1388	6,77	4	2,51	3,1342	24,87
9	0,14	0,1444	3,14	5	3,31	3,2406	2,10
10	0,12	0,1500	25,03	6	3,59	3,3505	6,67
RM 60, cykl 3				7	3,78	3,4598	8,47
1	0,10	0,1000	0,00	8	2,91	3,5700	22,68
2	0,06	0,1056	76,00	WN 60, cykl 3			
3	0,15	0,1110	26,00	1	2,80	2,8000	0,00
4	0,09	0,1168	29,78	2	3,38	2,9158	13,73
5	0,11	0,1224	11,27	3	3,60	3,0240	16,00
6	0,09	0,1276	41,78	4	2,51	3,1342	24,87
7	0,13	0,1336	2,77	5	3,16	3,2406	2,55
8	0,12	0,1388	15,67	6	2,85	3,3505	17,56
9	0,14	0,1444	3,14	7	3,71	3,4598	6,75
10	0,16	0,1500	6,23	8	2,61	3,5700	36,78

14. SKUTECZNOŚĆ KOAGULACJI W ZŁOŻU SORPCYJNYM

A SKUTECZNOŚĆ SEKWENCJI: KOAGULACJI W OSADZIE ZAWIESZONYM, FILTRACJI I ADSORPCJI NA WĘGLU

Celem przeprowadzonych badań było porównanie efektów usuwania wybranych zanieczyszczeń w sekwencji procesów: koagulacja w osadzie zawieszonym - filtracja przez piasek - adsorpcja na węglu aktywnym, realizowanych w trzech niezależnych reaktorach, z procesem koagulacji w złożu sorpcyjnym, prowadzonym w jednym urządzeniu.

Roztwór modelowy koagulowano w warstwie osadu zawieszonego o wysokości około 0,5 m, przy prędkości przepływu $V_f = 3,5$ m/h. Następnie wodę filtrowano przez warstwę piasku o wysokości 0,5 metra z prędkością $V_f = 7$ m/h. Kolejnym etapem była sorpcja na złożu granulowanego węgla aktywnego o wysokości 0,5 m, przy prędkości przepływu $V_f = 5,5$ m/h. Jednocześnie, zachowując jednakowe parametry roztworu, prowadzono koagulację z dawką siarczanu glinowego $D_k = 3,5\sqrt{B_0}$ w złożu węgla aktywnego o wysokości 0,5 m, z prędkością $V_f = 5,5$ m/h. Uzyskane wyniki usuwania fenolu i barwy przedstawiono w tabelach 29 i 30, w załącznikach do pracy.

W procesie koagulacji, w osadzie zawieszonym, roztworu modelowego R1, barwa usuwana była w około 35 % , a sekwencja zastosowanych procesów umożliwiła jej usuwanie na poziomie 93 – 95, a nawet 97 %. Proces koagulacji prowadzonej bezpośrednio w złożu filtracyjnym zapewniał także bardzo dużą skuteczność usuwania barwy tj. średnio o 94 – 96, a nawet 98 %.

Nie stwierdzono żadnych znaczących różnic w skuteczności usuwania fenolu w omawianych procesach. Generalnie zarówno w koagulacji w złożu węgla aktywnego jak i w następującej po sobie sekwencji procesów: koagulacji w osadzie zawieszonym, filtracji na piasku i adsorpcji na węglu, efektywność usuwania fenolu o początkowym stężeniu około 4 g/m^3 , wynosiła 97 – 98 %. Badania prowadzone na roztworach modelowych R2 – R4 potwierdziły podobieństwo w efektywności pracy przebadanych układów oczyszczania wody.

Uzyskane wyniki pozwalają stwierdzić, że blokowanie kilku procesów w jednym urządzeniu dało taką samą efektywność jak sekwencja tych procesów, przy jednoczesnym obniżeniu kosztów inwestycyjnych.

Mankamentem stosowania procesu koagulacji w złożu węgla aktywnego jest jednak krótszy czas cykli filtracyjnych w porównaniu z filtrami konwencjonalnymi.

15. MODYFIKACJA PROCESU KOAGULACJI KONTAKTOWEJ W ZŁOŻU SORPCYJNYM

Przeprowadzono próbę modyfikacji procesu koagulacji w złożu węgla aktywnego polegającą na czasowym wyłączaniu dawkowania koagulantu.

Badania miały na celu wykazać wpływ impregnacji złoża osadem pokoagulacyjnym na efekt usuwania fenolu i substancji humusowych mierzonych natężeniem barwy. Badania prowadzono na roztworach modelowych, przy trzech prędkościach przepływu: 5,5 m/h, 7,1 m/h i 9,3 m/h. Jako kryterium skutecznego usuwania substancji humusowych mierzonych natężeniem barwy przyjęto $B_e = 5 \text{ g Pt/m}^3$ (barwa po procesie tzw. głębokiej koagulacji [122, 123]).

Kiedy natężenie barwy w odpływie było znacznie niższe od 5 g Pt/m^3 zaprzestawano dawkowanie koagulantu. W momencie, kiedy barwa odpływu zaczynała zbliżać się do założonej wartości, rozpoczynano dawkowanie siarczanu glinu.

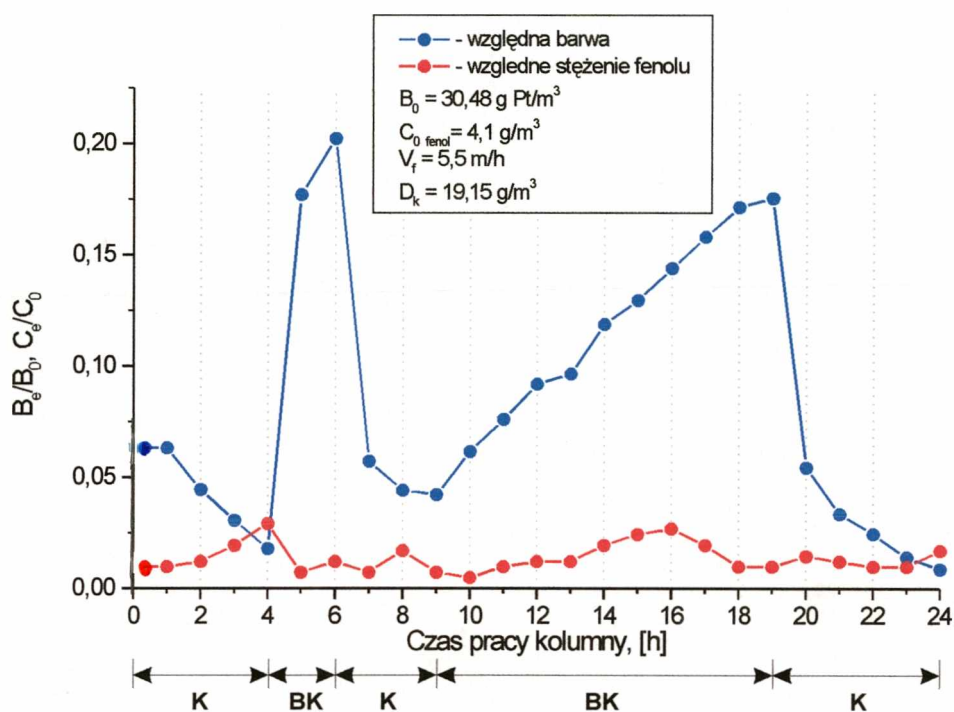
Przykładowe wyniki badań dla roztworu modelowego R1 o barwie początkowej $B_0 = 30 \text{ g Pt/m}^3$ i stężeniu fenolu $C_0 = 4 \text{ /m}^3$ przedstawiono w tabelach 31 – 33 w załącznikach i na rysunkach 31 – 33, poniżej. Koagulację prowadzono z dawką koagulantu $D_k = 19,2 \text{ g/m}^3$.

Stwierdzono, że tylko okresowe prowadzenie koagulacji w złożu znacznie wydłużyło cykl filtracji. W przypadku roztworu R1, średnia długość cyklu koagulacji kontaktowej z dawką koagulantu $D_k = 19,2 \text{ g/m}^3$ wynosiła 12 godzin, a zastosowanie okresowej koagulacji wydłużyło długość cyklu o około 12 godzin.

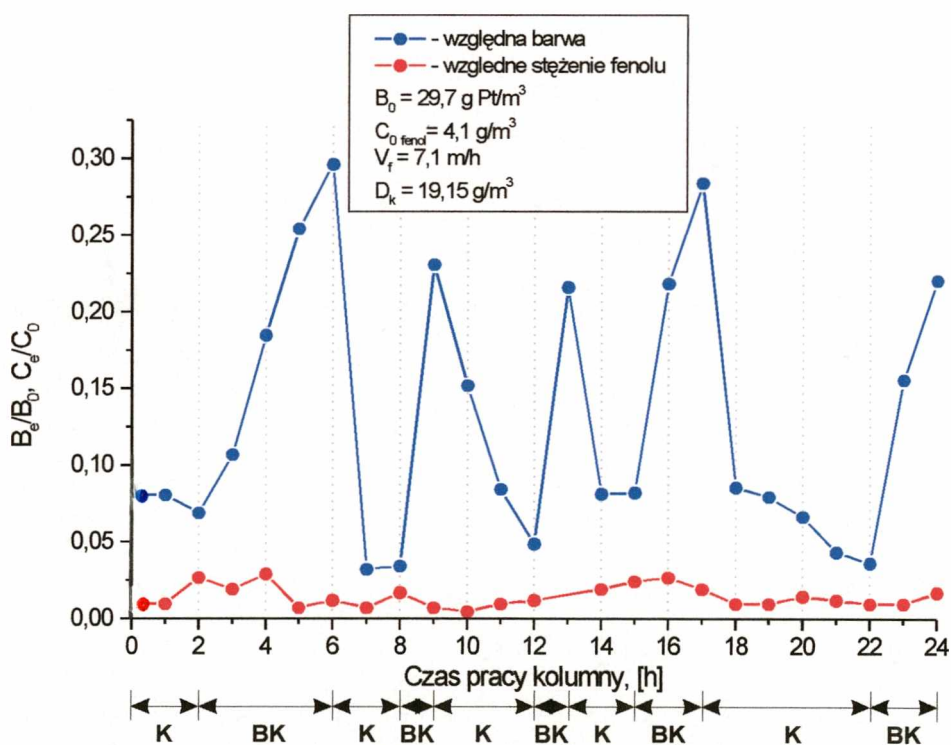
Najdłuższe okresy bez dawkowania koagulantu uzyskano w seriach z zastosowaniem najniższej z przebadanych prędkości przepływu tj. $V_f = 5,5 \text{ m/h}$. Przy takiej prędkości uzyskano także najlepsze efekty usuwania barwy.

Wykazano możliwość optymalizacji procesu polegającą na czasowym przerywaniem dawkowania koagulantu.

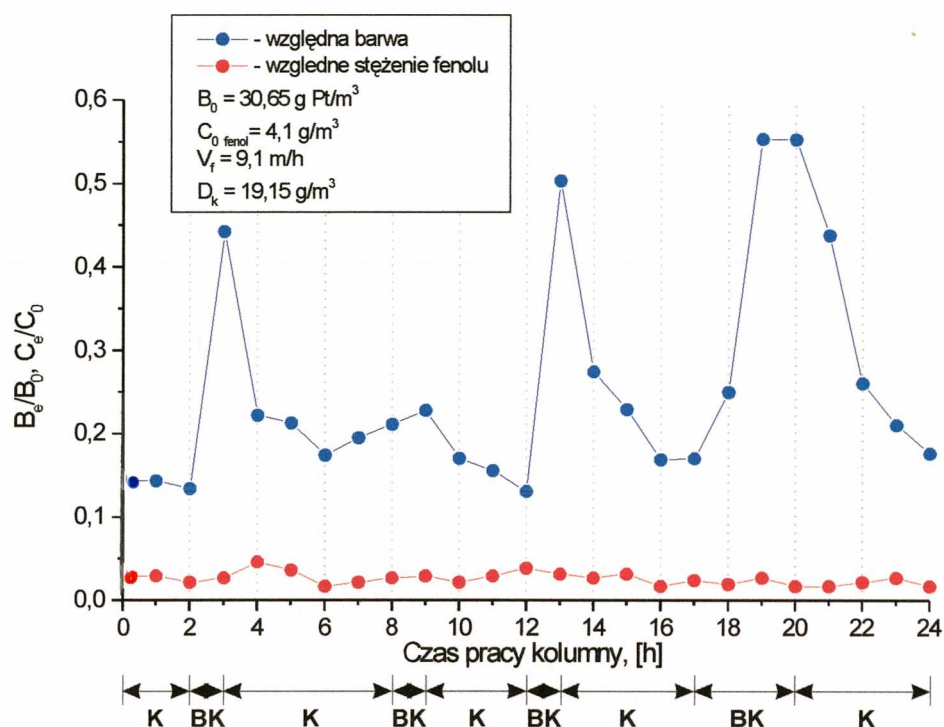
Przewiduje się możliwość modyfikacji opracowanego modelu koagulacji w złożu sorpcyjnym z uwzględnieniem okresowego dawkowania koagulantu.



Rysunek 31. Zmiany względnej barwy i względnego stężenia fenolu w procesie koagulacji w złożu sorpcyjnym z okresowym dawkowaniem koagulantu, $V_f = 5,5 \text{ m/h}$



Rysunek 32. Zmiany względnej barwy i względnego stężenia fenolu w procesie koagulacji w złożu sorpcyjnym z okresowym dawkowaniem koagulantu, $V_f = 7,1 \text{ m/h}$



Rysunek 33. Zmiany względnej barwy i względnego stężenia fenolu w procesie koagulacji w złożu sorpcyjnym z okresowym dawkowaniem koagulantu, $V_f = 9,1 \text{ m/h}$

16. SKUTECZNOŚĆ OCZYSZCZANIA NATURALNEJ WODY PODZIEMNEJ W BADANYCH UKŁADACH

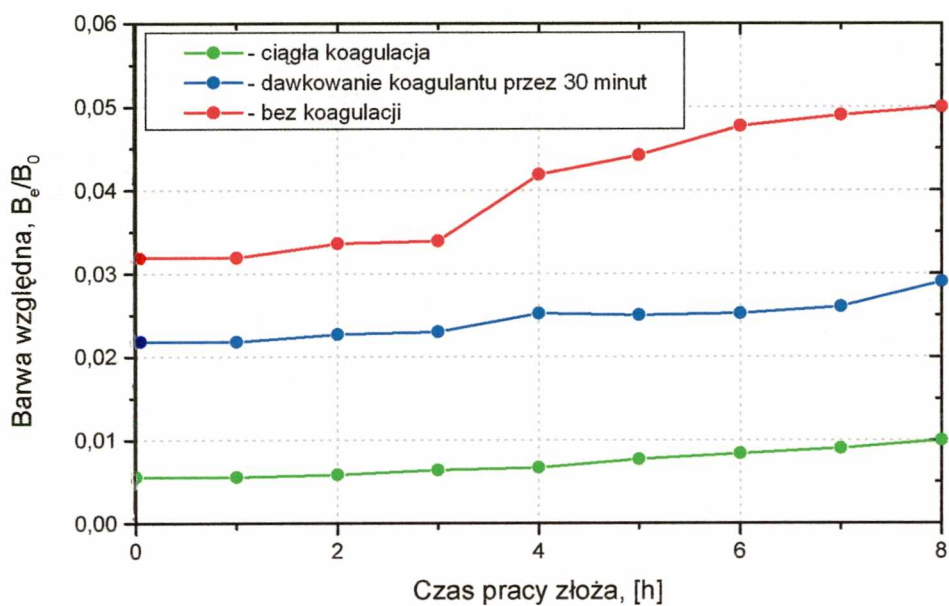
Celem przeprowadzonych badań było porównanie skuteczności oczyszczania naturalnej wody podziemnej w procesach adsorpcji na węglu aktywnym bez koagulacji, podczas koagulacji prowadzonej w sposób ciągły w złożu węgla aktywnego i koagulacji w złożu przy dawkowaniu koagulantu tylko przez pierwsze trzydzieści minut ośmiogodzinnego cyklu filtracyjnego. Przeprowadzono także badanie skuteczności usuwania poszczególnych zanieczyszczeń w sekwencji procesów: koagulacja objętościowa i adsorpcja na węglu w testach porcjowych z różnymi dawkami adsorbentu, w warunkach dynamicznych (mieszanie zawartości reaktora).

W badaniach wstępnych wyznaczono dawkę koagulantu (rozdział 11.1), która wynosiła $3,5\sqrt{B_0} = 27,1 \text{ g/m}^3$.

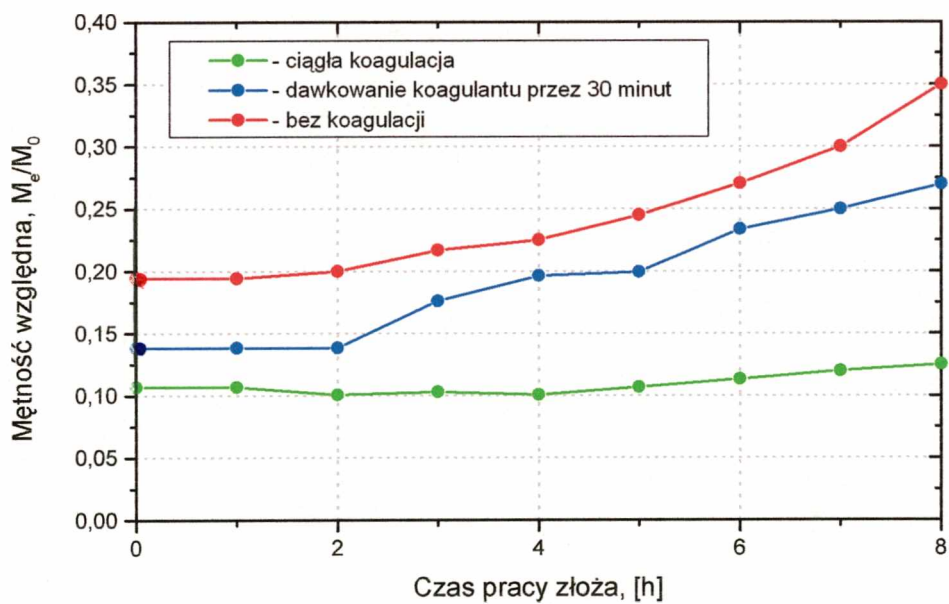
Adsorpcję w testach porcjowych prowadzono z czterema różnymi dawkami węgla: 2, 4, 8 i 16 g/dm^3 . Długość czasu trwania adsorpcji w testach porcjowych z mieszaniem zawartości reaktora, który wynosił około 9 godzin (rozdział 10.1), ustalono w badaniach wstępnych. Po takim czasie trwania procesu, nie zauważano zasadniczych zmian barwy czy też stężenia związków organicznych mierzonych jako OWO lub UV 254. Porównanie skuteczności usuwania barwy i związków organicznych mierzonych jako UV 254 i OWO, w procesie koagulacji objętościowej, adsorpcji i sekwencji tych procesów przedstawiono w tabelach 34, 35 i 36, w załącznikach.

Adsorpcję w testach kolumnowych prowadzono z prędkością $V_f = 5,5 \text{ m/h}$.

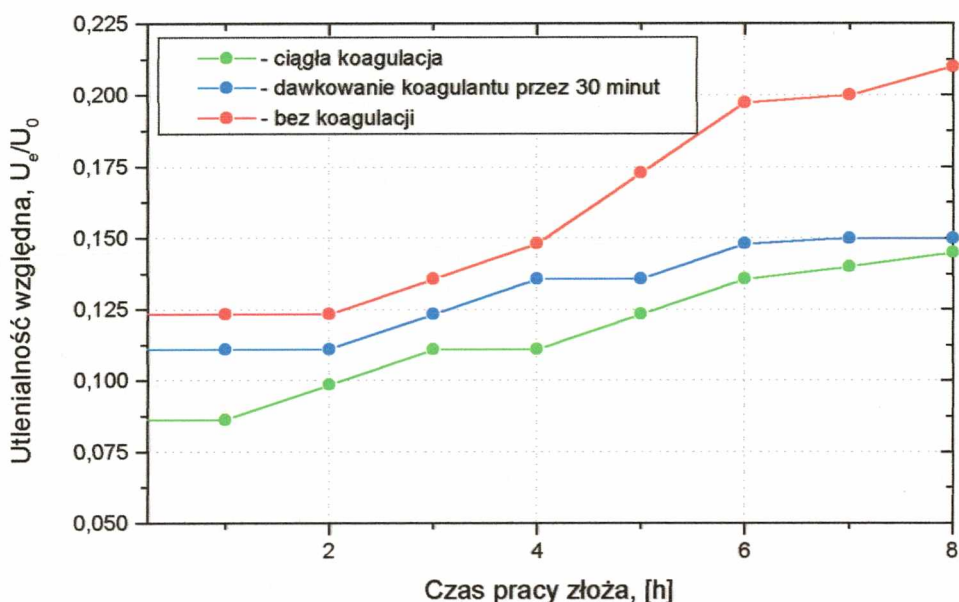
Krzywe przebiegu kolumny filtracyjnej ze złożem węglowym dla procesów adsorpcji w złożu i koagulacji w złożu z ciągłym i okresowym dawkowaniem koagulantu przedstawiono w pracy, na rysunkach 34 - 36. Wyniki zestawiono w tabeli 37, w załącznikach do pracy.



Rysunek 34. Krzywe przebiegu kolumny dla barwy



Rysunek 35. Krzywe przebiegu kolumny dla mętności



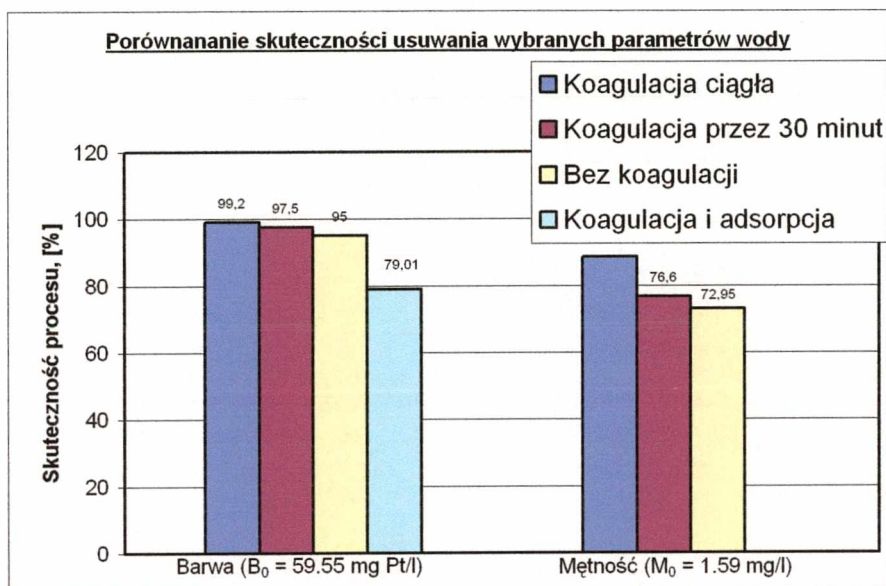
Rysunek 36. Krzywe przebicia kolumny dla związków organicznych mierzonych jako utlenialność

Początkowe natężenie barwy i stężenie związków organicznych mierzonych jako OWO i UV 254, zostało obniżone w procesie koagulacji objętościowej odpowiednio o 58, 8 %, 28,7 % i 25 %, w procesie adsorpcji z dawką węgla $D_w = 2 \text{ g/m}^3$ o 30,9 %, 25 % i 37,8 %, a w sumie, w sekwencji obu procesów, odpowiednio o 71, 5 %, 46,5 % i 53,3 %.

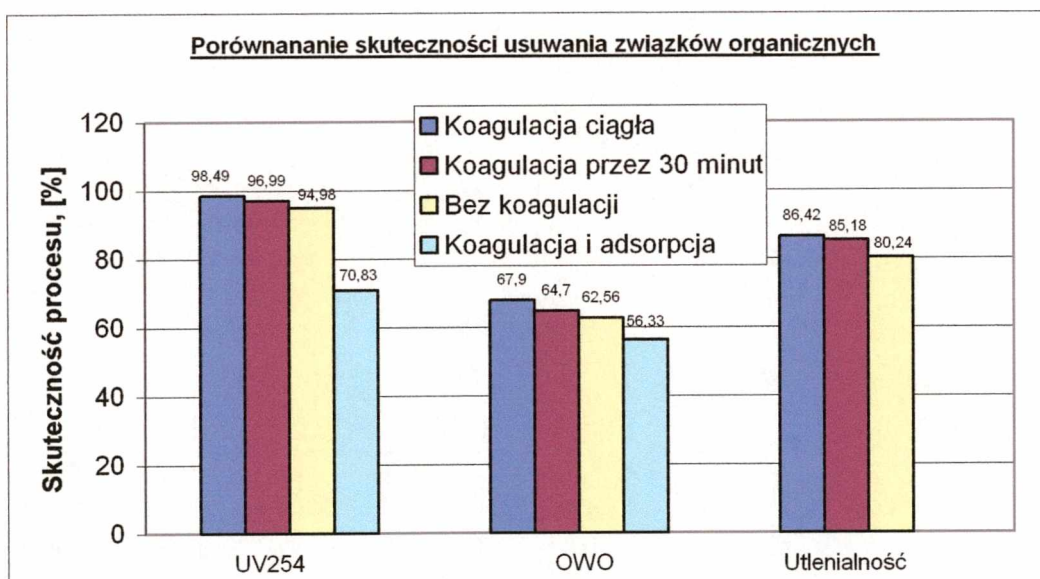
Odczyn wody po filtracji przez złożo węglowe wynosił około 7,45 – 7,61 a zasadowość od 5,7 do 5,9 val/m³. Średnie stężenie manganu w odpływie nie przekraczało 0,03 g Mn/m³ a żelaza całkowitego 0,05 g Fe/m³. Koagulacja w złożu, dawką $D_k = 27, 1 \text{ g/m}^3$ pozwalała na całkowite usunięcie z roztworu manganu i żelaza ogólnego. Stężenie glinu po procesie było niższe niż 0,1 g Al/m³, a więc stopień wykorzystania glinu wynosił średnio 95 %. Odczyn wody po koagulacji w złożu sorpcyjnym był stały i wynosił 7,4, natomiast zasadowość zmieniała się w zakresie od 5,1 do 5,7 val/m³.

Dawkovanie koagulantu tylko przez pierwsze trzydzieści minut w ośmiogodzinnych cyklach filtracji w złożu sorpcyjnym pozwoliło na całkowite usunięcie manganu a żelaza ogólnego poniżej 0,03 g Fe/m³. Odczyn wody po procesie wynosił około 7,4 – 7,5 a zasadowość 5,5 – 5,7 val/m³.

Na rysunkach 37 i 38 porównano skuteczność usuwania barwy, mętności i związków organicznych mierzonych jako UV 254, OWO i utlenialność, w każdym z omawianych procesów.



Rysunek 37. Porównanie skuteczności usuwania, w badanych procesach, barwy i mętności wody podziemnej



Rysunek 38. Porównanie skuteczności usuwania, w badanych procesach, związków organicznych mierzonych jako utlenialność, UV 254 i OWO z wody podziemnej

Stwierdzono, że nawet okresowe dawkowanie koagulantu polepsza efektywność koagulacji w złożu sorpcyjnym. Uzyskane wyniki potwierdziły rezultaty badań przeprowadzonych na roztworach modelowych, kiedy to impregnacja złoża zawiesiną pokoagulacyjną wpływała na skuteczność obniżenia barwy. Osad pokoagulacyjny wykazuje zatem właściwości koagulujące [125].

Uzyskane rezultaty sugerują, że w badanej wodzie podziemnej przeważały rozpuszczone związki organiczne a koloidy występowały w mniejszym stopniu.

Porównując każdy z omawianych procesów stwierdzono, że skuteczność usuwania barwy w żadnym z przypadków nie była niższa niż 95 %. Mimo, że różnice w skuteczności oczyszczania badanej wody w testach kolumnowych w poszczególnych procesach były niewielkie, to jednak na uwagę zasługuje fakt, że przy tak znacznym usuwaniu barwy i związków organicznych, stosując koagulację w złożu, zarówno prowadzoną w sposób ciągły jak i okresowy, udało się poprawić efektywność procesu.

17. PODSUMOWANIE I WNIOSKI KOŃCOWE

Konwencjonalne układy oczyszczania wody, przede wszystkim powierzchniowej, rozbudowywane są coraz częściej o proces adsorpcji na węglu aktywnym. Adsorpcja jest procesem odgrywającym bardzo istotną rolę w modyfikacji składu wody. Jej podstawową funkcją jest usuwanie smaku, zapachu, związków o charakterze mutagennym i toksycznym.

Uruchomienie produkcji węgla aktywnych o bardzo dobrych właściwościach mechanicznych stworzyło możliwości zastosowania kolumn z granulowanym węglem aktywnym jako reaktorów wielofunkcyjnych, w których obok adsorpcji rozpuszczonych zanieczyszczeń realizowany może być proces koagulacji kontaktowej zanieczyszczeń o charakterze koloidalnym.

Zastosowanie tej innowacji technologicznej, możliwe dla wód o niewielkiej zawartości zawiesin, wymagało rozpoznania mechanizmów zjawisk przebiegających w kolumnie, w celu określenia warunków prowadzenia procesu.

Założony cel pracy – analiza zjawisk w procesie koagulacji kontaktowej w warstwie węgla aktywnego, osiągnięty został poprzez realizację zadań cząstkowych takich jak:

- Sformułowanie matematycznego modelu określającego superpozycje koagulacji i adsorpcji na węglu aktywnym i wygenerowanym osadzie
- Określenie zdolności adsorpcyjnych zastosowanego węgla aktywnego w stosunku do wytypowanych adsorbatów modelowych i adsorbatów występujących w wodzie naturalnej
- Ustalenie dawek koagulantu
- Określenie zdolności sorpcyjnych wygenerowanego osadu pokoagulacyjnego w stosunku do adsorbatów modelowych i adsorbatów występujących w wodzie naturalnej
- Określenie długości cyklu filtracji w funkcji jakości wody surowej a przez to i wielkości dawki koagulantu
- Określenie współczynników lepkości dynamicznej i uwodnienia osadu pokoagulacyjnego na początku cyklu filtracji i na końcu cyklu
- Kalibracja modelu i jego weryfikacja
- Porównanie efektywności oczyszczania w układzie stanowiącym sekwencje procesów koagulacji, filtracji i adsorpcji oraz w procesie koagulacji w warstwie węgla aktywnego.

Badania wykazały iż cząstki koloidalne w koagulacji kontaktowej, w warstwie węgla aktywnego, destabilizowane są znacznie mniejszymi dawkami niż w koagulacji objętościowej, co tłumaczone może być katalitycznym oddziaływaniem powierzchni ziaren węgla i osadu.

Stosowana, w procesie koagulacji w złożu węgla aktywnego, dawka koagulantu w funkcji barwy wody zmieniała się od $D_k = 19,17 \text{ g/m}^3$ do $D_k = 38,34 \text{ g/m}^3$.

Wytypowanie adsorbentu o zdefiniowanej charakterystyce jego cząstek pozwoliło na dokładne opisanie przebiegu procesu adsorpcji na węglu aktywnym i kłaczkach osadu pokoagulacyjnego.

Analiza procesu adsorpcji, obok zdefiniowania cząstek adsorbentu, wymaga znajomości struktury adsorbentu oraz lepkości ośrodka w którym dyfundują cząstki adsorbentu.

Cząstki fenolu o średnicy $d = 6,68 \cdot 10^{-10} \text{ m}$, na początku procesu koagulacji kontaktowej charakteryzowały się współczynnikiem dyfuzji molekularnej, wyznaczonym z równania Stokes'a – Einsteina, w zakresie od $D_m = 6,79 \cdot 10^{-10}$ do $D_m = 3,74 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, kiedy stężenie osadu w zależności od barwy początkowej koagulowanego roztworu i dawki koagulantu zmieniało się od $C_{os} = 18,04 \text{ g/m}^3$ do $C_{os} = 51,09 \text{ g/m}^3$, co implikowało zmianę lepkości w zakresie od $\eta = 0,96 \cdot 10^{-3} \text{ N}\cdot\text{s/m}^2$ do $\eta = 1,74 \cdot 10^{-3} \text{ N}\cdot\text{s/m}^2$. Na końcu cyklu filtracji współczynnik dyfuzji molekularnej zmieniał się w zakresie od $D_m = 2,97 \cdot 10^{-10}$ do $D_m = 1,15 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ przy zakresie stężeń osadu i lepkości ośrodka odpowiednio $C_{os} \in (275; 428) \text{ g/m}^3$ i $\eta \in (2,15 \cdot 10^{-3}; 2,95 \cdot 10^{-3}) \text{ N}\cdot\text{s/m}^2$.

Dla wody naturalnej, w której adsorbat mierzono stężeniem OWO, przyjęto metodykę szacowania zastępczego współczynnika dyfuzji molekularnej D_{mz} , szeroko opisaną w cytowanej literaturze [13, 37].

Wartości współczynnika zastępczego zmieniały się od wartości $D_{mz} = 1,87 \cdot 10^{-10}$ na początku cyklu filtracji, przy stężeniu osadu i lepkości ośrodka równych odpowiednio $C_{os} = 29,9 \text{ g/m}^3$ i $\eta = 1,35 \cdot 10^{-3} \text{ N}\cdot\text{s/m}^2$, do $D_{mz} = 6,21 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ na końcu cyklu, przy stężeniu osadu i lepkości ośrodka równych odpowiednio $C_{os} = 250 \text{ g/m}^3$ i $\eta = 2,74 \cdot 10^{-3} \text{ N}\cdot\text{s/m}^2$.

Zastosowany w badaniach węgiel aktywny Chemviron Carbon typ HKW 1 charakteryzował się bardzo dobrymi właściwościami mechanicznymi co jest cechą sorbentu limitującą możliwość jego zastosowania w analizowanym procesie. Pozostałe, określone cechy węgla aktywnego, predestynowały go do zastosowania jako materiał adsorpcyjny.

Adsorpcja fenolu (roztwory modelowe) i związków organicznych (naturalna woda podziemna), mierzonych jako stężenie OWO, na węglu aktywnym, przebiegała zgodnie z teorią adsorpcji monowarstwowej Langmuira. Parametry izotermy sorpcji fenolu wyznaczonej w układzie porcjowym kształtowały się w zakresie od $x_m = 2,88 \text{ g/kg}$ i $b = 0,14 \text{ m}^3/\text{g}$, w przypadku sorpcji fenolu występującego w roztworze w obecności substancji humusowych, w warunkach dynamicznych, do $x_m = 9,66 \text{ g/kg}$ i $b = 0,034 \text{ m}^3/\text{g}$, kiedy to obok fenolu, nie występowały w roztworze substancje humusowe, a testy realizowano bez mieszania reaktora.

Przeprowadzone badania statyki adsorpcji w systemie reaktorów z dostarczaniem świeżego adsorbentu pozwoliły zasymulować zjawiska przebiegające w kolumnie węgla aktywnego. Wyznaczone w oparciu o te testy, równania izotermy Langmuira sorpcji fenolu i związków mierzonych stężeniem OWO, miały parametry x_m i b równe odpowiednio $56,58 \text{ g/kg}$ i $2,93 \text{ m}^3/\text{g}$ oraz $14,62 \text{ g/kg}$ i $3,93 \text{ m}^3/\text{g}$.

W wyniku przeprowadzonych testów adsorpcji w warstwie osadu zawieszonego, oszacowano jego pojemność sorpcyjną w stosunku do fenolu, która wynosiła $x_{os \text{ fenol}} = 4 \text{ g fenolu/kg osadu}$ i w stosunku do OWO badanej wody naturalnej - $x_{os \text{ owo}} = 1 \text{ g C/kg osadu}$.

Jako kryterium badania długości cyklu filtracji przyjęto jakość filtratu. Długości cykli filtracji w funkcji barwy wody a przez to i wielkość dawki koagulantu przedstawiały się dla roztworów modelowych o barwie początkowej $B_0 = 30, 60, 90$ i 120 g Pt/m^3 i dla wody naturalnej o barwie $B_0 = 60 \text{ g Pt/m}^3$ odpowiednio 12, 10, 7, 6 i 8 godzin.

Skonstruowany matematyczny model koagulacji kontaktowej w warstwie węgla aktywnego pozwala na określenie:

- długości cyklu filtracji przy znanej wartości parametru z
- sumarycznego efektu sorpcji na węglu aktywnym i wygenerowanych kłaczkach osadu pokoagulacyjnego
- ilości cykli filtracji w jednym cyklu adsorpcji do momentu uzyskania punktu przebiccia kolumny

Kalibracja modelu wykazała konieczność uwzględnienia w modelu efektu dyspersji hydrodynamicznej, która jako kolejny mechanizm przenoszenia masy adsorbentu zwiększa efektywność procesu adsorpcji.

Przy stałych warunkach hydrodynamicznych prowadzenia procesu ($V_f = \text{constans}$), współczynnik dyspersji hydrodynamicznej zmieniał się w trakcie cyklu filtracji tylko z uwagi

na zmianę współczynnika dyfuzji molekularnej. Składnik dyspersji turbulentnej w równaniu na wartość współczynnika dyspersji hydrodynamicznej ($\overrightarrow{V_f}, k_x^n$) wynosił dla badanych roztworów RM 30, RM 60, RM 90, RM 120 i WN 60 odpowiednio $1,072 \cdot 10^{-9}$, $1,130 \cdot 10^{-9}$, $1,326 \cdot 10^{-9}$, $1,350 \cdot 10^{-9}$ oraz $4,380 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$.

Kalibrowanie modelu długości cyklu filtracji wykazało, że parametr „z” modelu, opisujący stopień zmniejszenia porowatości międzyziarnowej na skutek odkładania się osadu, dla poszczególnych roztworów zmienia się nieznacznie i dla uogólnienia modelu można przyjąć jego średnią wartość na poziomie $z_{\text{sr}} = 52$.

Wydawać by się mogło, że pojemność warstwy na osad pokoagulacyjny przy określonej hydrodynamicie przepływu jest niezależna od jego stężenia w dopływie. Badania wykazały jednak różnice w pojemności złoża wynoszące do 40 %, co wynikać może z dokładności analizy stężenia osadu zakumulowanego w złożu i przyjętych czasów cykli filtracji.

Weryfikacja modelu wykazała dużą zgodność wyników pomierzonych i symulowanych zaproponowanym modelem matematycznym. Średnia różnica pomiędzy wynikami zmierzonymi i prognozowanymi modelem wyniosła 31 %, a w przypadku naturalnej wody podziemnej - 14 %.

Prognozowana modelem ilość cykli filtracji w warstwie węgla aktywnego o wysokości 0,5 m, w jednym cyklu sorpcji zmieniała się od 85 dla wody o barwie początkowej $B_0 = 30 \text{ g Pt/m}^3$ do 133 dla wody o $B_0 = 120 \text{ g Pt/m}^3$, a całkowita ilość dni pracy złoża do momentu przebiccia kolumny, to jest osiągnięcia w odpływie względnego stężenia fenolu, równego dla wszystkich analizowanych układów około 0,04, odpowiednio 43 i 33 doby. W przypadku naturalnej wody podziemnej, ilość cykli filtracji w jednym cyklu sorpcji wyniosła 42 a całkowita ilość dób pracy filtra, do osiągnięcia w odpływie względnego stężenia ogólnego węgla organicznego na poziomie 0,34, wyniosła 14 dób.

Przeprowadzone badania procesu koagulacji kontaktowej w warstwie węgla aktywnego z czasowym prowadzeniem dawkowania koagulantu wykazały możliwość takiej modyfikacji procesu. Przy prędkości przepływu $V_f = 5,5 \text{ m/h}$, w ciągu dwudziestoczworo godzinowego cyklu filtracji, dawkowanie koagulantu z dawką równą $D_k = 0,5D_t$ przez okres tylko 12 godzin, pozwoliło na uzyskanie w odpływie barwy poniżej 5 g Pt/m^3 .

Porównanie efektywności oczyszczania wody w sekwencji procesów koagulacji, filtracji, adsorpcji z efektywnością oczyszczania w koagulacji kontaktowej w warstwie węgla aktywnego wykazało, że są one zbliżone.

Przeprowadzone badania pozwoliły na sformułowanie następujących wniosków ogólnych:

1. Koagulacja kontaktowa w warstwie węgla aktywnego jest efektywnym procesem oczyszczania wody barwnej o niskiej mętności, zawierającej związki organiczne.
2. Czynnikiem limitującym możliwość zastosowania procesu jest duża wytrzymałość mechaniczna adsorbentu i początkowe stężenie zawiesin.
3. Opracowany model matematyczny procesu pozwala na symulację efektu adsorpcji, długości cyklu filtracji z uwzględnieniem zmiany porowatości warstwy i długości cyklu adsorpcji do punktu przebiccia złoża.
4. Istnieje możliwość modyfikacji procesu poprzez okresowe dawkowanie koagulantu.

LITERATURA

1. Kowal A. L., Świdarska – Bróż M., *Oczyszczanie wody*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa – Wrocław 1996.
2. Maćkiewicz J., *Flokulacja w procesach koagulacji i filtracji wód*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1987.
3. Maćkiewicz J., General trends in water treatment technology at the turn of the millenium: infiltration water treatment in Wrocław, *Environment Protection Engineering*, 2000, Vol. 26, No. 3, pp. 79 – 85.
4. Jilek B., Wykorzystanie wód podziemnych w wodociągach polskich, ocena jakości wód i metod uzdatniania, materiały konferencyjne: Zaopatrzenie w wodę miast i wsi, Poznań 1996.
5. Rozporządzenie Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej z dnia 4 września 2000 roku w sprawie warunków, jakim powinna odpowiadać woda do picia i na potrzeby gospodarcze, woda w kąpieliskach, oraz zasad sprawowania kontroli jakości wody przez organy Inspekcji Sanitarnej, *Dziennik Ustaw* nr 82, pozycja 937, Kancelaria Prezesa Rady Ministrów, Warszawa 2000.
6. Kowal A. L., Maćkiewicz J., Świdarska – Bróż M., *Podstawy projektowe systemów oczyszczania wód*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1996.
7. Schulhof P., An evolutionary approach to activated carbon treatment, *Journal AWWA*, 1979, No. 11, pp. 648 – 659.
8. Henning K. D., Degel J., Activated carbon for solvent recovery, meeting of the European Rotogravure Association Engineers Group, Mulhouse, France, March 1990.
9. Adamski W., Markiewicz J., Filtr kontaktowy ze złożem węglowym - nowe możliwości uzdatniania wód, materiały konferencyjne: Techniczne Aspekty Ochrony Środowiska, Gdańsk, listopad 1997.
10. Carlson M., Vaith K. et al., Contact adsorption clarification: an innovative approach to water treatment, The 1989 Annual Conference American Water Works Association, Los Angeles, California, June 19, 1989.
11. Adamski W., Markiewicz J., Modelowanie procesu koagulacji kontaktowej w złożu węgla aktywnego, materiały konferencyjne: Zaopatrzenie w wodę, jakość i ochrona wód, Kraków, wrzesień 2000.

12. Zymon W., Wykorzystanie sorpcyjnych właściwości wodorotlenku glinowego do oczyszczania wody, *Ochrona Środowiska*, Wrocław 1987, Vol. 32 – 33, No. 11, ss. 71 - 74.
13. Adamski W., Modelowanie zmian jakości wód, Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Koszalińskiej, Koszalin 1996.
14. Culp G. L., Culp R. L., *Advanced water treatment*, Van Nostrand Reinhold Company, 1971.
15. *Design of municipal wastewater treatment plants*, Volume II, Book Press Inc., Brattleboro, Vermont 1991.
16. Kowal A., L. (pod redakcją), *Odnowa wody*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1997.
17. Black A., Basic mechanism of coagulation, *Journal AWWA*, 1960, No. 4, p. 242.
18. Black A., Christman R., Chemical characteristic of fulvic acids, *Journal AWWA*, 1963, No. 7, p. 897.
19. Gemmel R. S., Mathematical modeling for water pollution control processes – modeling and simulation of the aggregation of suspensions”, Ann Arbor Science Publisher Inc., Ann Arbor, Michigan 1975.
20. Masschelein W. J., *Unit processes in drinking water treatment*, Marcel Dekker Inc., New York 1992.
21. Harris H. S., Kaufmann W. J., Krine R. B., Orthokinetic flocculation in water purification, *Journal of Sanitary Engineering Division*, 1966, Vol. 92 (95).
22. Camp T. R., Stein P. C., Velocity gradients and internal work in fluid motion”, *Journal Boston Society of Civil Engineering*, 1943, No. 30.
23. Kowal A. L., Maćkiewicz J., *Simulation of the flocculation process in filter beds, psychicochemical methods for water and wastewater treatment*, Pergamon Press, Oxford – New York 1980.
24. Fair G. M., Geyer J. C., Okum D. A., *Water and wastewater engineering – water purification and wastewater treatment and disposal*, John Wiley and Sons, New York 1968.
25. *Water quality and treatment - a handbook of community water supplies* 4th ed, American Water Works Association, McGraw – Hill, Inc., New York 1990.
26. Tesarik I., Flow in sludge blanket clarifiers, *American Society of Civil Engineers, Journal of Sanitary Engineering Division*, 1967, Vol. 93, p. 105

27. Maćkiewicz J., On the importance of velocity gradient in the coagulation process, *Environment Protection Engineering*, Wrocław, 1979, No. 5, p. 175.
28. Iwasaki T., Some notes on sand filtration, *Journal AWWA*, 1937, Vol. 10, No. 29.
29. Tchobanoglous G., Eliassen R., Filtration of treated sewage effluent, *American Society of Civil Engineers, Journal of Sanitary Engineering Division*, 1970, Vol. 96.
30. Ives K. J., New concepts in filtration, part 2, *Water and Water Engineering*, 1961, No. 8.
31. Tchobanoglous G., Schweden E., *Water quality*, Addison – Wesley Publishing Company, Reading, Massachusetts 1987.
32. Hilmo D., Cleasby J., Comparing constant – rate and declining – rate direct filtration of a surface water, *Journal AWWA*, 1986, Vol. 78, No. 12, pp. 26 – 34.
33. Mosher R., Hendricks D., Rapid rate filtration of low turbidity water using field - scale pilot filters, *Journal AWWA*, 1986, Vol. 78, No. 12, pp. 42 – 51.
34. Fitch E., Elliott M., Implementing Direct Filtration and Natural Freezing of Alum Sludge, *Journal AWWA*, 1986, Vol. 78, No. 12, pp. 52 – 56.
35. Wagner E. G., Hudson H. E., Low-dosage, high-rate direct filtration, *Journal AWWA*, 1982, Vol. 74, No. 5, p. 256.
36. Committee Report, The status of direct filtration, *Journal AWWA*, 1980, Vol. 68, No. 6, p.405
37. Adamski W., Analiza zjawisk przenoszenia masy w układach adsorpcyjnych oczyszczania wody, *Prace Naukowe Instytutu Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej*, nr 61, Seria: Monografie, nr 29, Wrocław 1988.
38. Bird. R., Steward W., Lightfoot E., *Transport phenomena*, John Wiley and Sons, New York, 1962.
39. Ferrandon O., Bouabane H., Mazet M., Contribution à l'étude de la validité de différents modèles, utilisés lors de l'adsorption de solutés sur charbon actif, *Revue des Sciences de l'Eau*, 1995, Vol. 8, No. 2, pp. 183 – 200.
40. Jankowska H., Świątkowski A., Choma J., *Węgiel aktywny*, Wydawnictwo Naukowo - Techniczne, Warszawa 1985.
41. Ościk J., *Adsorpcja*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1973
42. Kielcew W., *Podstawy techniki adsorpcyjnej*, Wydawnictwo Naukowo - Techniczne, Warszawa 1980.
43. Jankowska H., Świątkowski A. i inni, *Adsorpcja jonów na węglu aktywnym*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1991.

44. Lason M., Sorpcja gazów i par a właściwości polskich węgla kamiennych jako układów dyspersyjnych, Zeszyty Naukowe AGH, Chemia 8 i 9, Kraków 1988.
45. Bałdyga - Jankowska A., Sozański M. M., The investigation of the structure alum - coagulation sludge by adsorption method, Environment Protection Engineering, Wrocław 1977, No. 3, p. 115.
46. Dubinin M. M., Adsorpcja i porowatość, WAT, Warszawa 1975
47. Van Lier W. C., On the kinetics of adsorption on activated carbon from aqueous phase, Norit NV, Amersfoort, The Netherlands, 1983.
48. Neretnieks J., Adsorption in finite bath and countercurrent flow with system having a nonlinear isotherm" Chem. Eng. Sci., 1976, No. 31.
49. Stokes R. H., The diffusion coefficient of eight uni - univalent electrolytes in aqueous solution at 25°C, Journal Am. Chem. Soc., 1950, No. 72.
50. Wilke C. R., Chang P., Correlation of diffusion coefficients in dilute solution, AIChE Journal, 1955, Vol. 1, No. 2.
51. Bales V., Ganho B. R., Angelino H., Determination de coefficient de transfert de matière en lit fluidisé, Chem. Zvesti, 1975, Vol. 29, No. 2.
52. Letterman R. D., Quon J. N., Gemmel R. S., Film transport coefficient in agitated suspensions of activated carbon, Journal WPCF, 1974, Vol. 46, No. 11.
53. Perrich J. R., Activated carbon adsorption for wastewater treatment, CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, 1981.
54. Weber W. J., Morris J. C., Kinetics of adsorption on carbon from solution, American Society of Civil Engineers, Journal of the Sanitary Engineering Division, 1963, Vol. 96, No. 4, p. 31.
55. Crittenden J.C., Reddy P.S., Arora, H., Predicting GAC performance with rapid small scale column test, Journal AWWA, 1991, Vol. 83, No 77.
56. The Nalco water handbook 2th ed, Nalco Chemical Company, McGraw - Hill Book Company, Inc., New York 1988.
57. Zin M., Krajowe węgle aktywne z węgla kamiennego i drzewnego – charakterystyka technologiczna oraz stosowane przez producenta sposoby oceny fizycznych i chemicznych właściwości ich powierzchni, Wydawnictwo CPBP, Zakład Karbochemii PAN, Gliwice, 1990.
58. Sing K. S.W., Everett D. H., Pure Applied Chemistry, 1985, No. 57, p. 603.

59. Dubinin M.M., Chemistry and physics of carbon, part 2, Marcel Dekker, Inc., New York 1966.
60. Korta A., Teoria potencjałowa adsorpcji par na mikroporowatych adsorbentach węglowych w ujęciu M.M. Dubinina, Wiadomości Chemiczne, 1968, No. 22.
61. Sozański M.M., Florkiewicz A. i inni, Technologia usuwania i unieszkodliwiania osadów z uzdatniania wody, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań 1999.
62. Sozański M. M., Grocholski K. i inni, Struktura osadów pochodzących z oczyszczania wody i ścieków, materiały konferencyjne: Problemy gospodarki wodno – ściekowej w regionach rolniczo – przemysłowych, Rajgród 1997, No. 6, ss. 54 – 65.
63. Sozański M. M., Właściwości reologiczne uwodnionych osadów pokoagulacyjnych, Prace Naukowe Instytutu Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej, nr 34, Seria: Monografie, nr 11, Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1976
64. Kowal A. L., Sozański M. M., Reologia osadów ściekowych, Prace Naukowe Instytutu Inżynierii Sanitarnej i Wodnej Politechniki Wrocławskiej, nr 15, Seria: Studia i Materiały, nr 13, Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1988.
65. Sozański M. M., Metody badań własności reologicznych osadów z oczyszczania wody i ścieków, Prace Naukowe Instytutu Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej, nr 20, Seria: Konferencje, nr 2, Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1973.
66. Sozański M. M., Charakterystyka laminarnego płynięcia osadów pokoagulacyjnych jako podstawa oceny parametrów ich transportu rurowego, Prace Naukowe Instytutu Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej, nr 60, Seria: Monografie, nr 28, Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1988.
67. Sisson L. R., Patts D. R., Element of transport phenomena, Mc Graw – Hill Inc., New York 1972.
68. Crank J., The Mathematics of diffusion, Oxford Claeredon Press, 1956.
69. Gomółkowie B. i E., Ćwiczenia laboratoryjne z chemii wody, Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1992.
70. Hermanowicz W., Dojlido J. i inni, Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków, Arkady, Warszawa 1976.
71. Skrowaczewska Z., Chemia organiczna, tom II, Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1976.

72. Breton R., Summary of problem formulation for phenol, Chemicals Evaluation Division, Quebec 1998.
73. Brewster R. Q., Podstawy chemii organicznej, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1968.
74. Roberts J. D., Caserio M. C., Chemia organiczna, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1969.
75. Skubała T., Migracja fenolu i wybranych chlorofenoli w złożach gruntów piaszczystych w strefie saturacji, praca doktorska, Politechnika Koszalińska, Koszalin 2000.
76. Świdorska-Bróz M., Mikrozanieczyszczenia w środowisku wodnym, Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1993.
77. Marchlewska J., Odfenolownie ścieków, Postęp techniczny w latach 1959-1961, Zakład Nowej Techniki, Warszawa 1964.
78. Gomółka E., Szaynok A., Chemia wody i powietrza, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1997.
79. Pawlaczyk-Szpilowa M., Biologia i Ekologia, Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1993.
80. Chojnacki A., Technologia ścieków przemysłowych, cz. II, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1966
81. Koziorowski B., Oczyszczanie ścieków przemysłowych, Wydawnictwo Nauk Technicznych, Warszawa 1980.
82. Levebre E., Legube B., Coagulation – flocculation par le chlorure ferrique de quelques acides organiques et phenols en solution aqueus, Water Research, 1993, Vol. 27, No.3, pp. 433-447.
83. Bogdaniak – Sulińska W., Dephenolization of industrial wastewaters on the macroporous adsorbent amberlite XAD-4, Environment Protection Engineering, 1978, Vol. 4, No. 3, pp. 201-208.
84. Błasiński H., Kamionowska U., Pietrzykowski M., Równowaga adsorpcyjna związków fenolowych z dwuskładnikowych roztworów wodnych na węglu aktywnym, Gaz, Woda Technika Sanitarna, nr 2, LXI.
85. Madeła M., Sorpcja i biodegradacja fenolu na węglach aktywnych, Inżynieria i Ochrona Środowiska, Częstochowa 2000, tom 3, nr 3-4, ss. 469-475.

86. Report of the AWWA Research Committee on Coagulation, Organics removal by coagulation: a review and research needs, JAWWA, 1979, Vol. 71, No. 10, pp. 588 – 603.
87. Schnitzer M., Khan S.U., Humic substances in the environment, Marcel Dekker, New York 1972.
88. Stumm W., Morgan J., Aquatic Chemistry, Chemical equilibria and rates in natural waters, Environmental Science and Technology, New York 1996.
89. Narkis N., Rebhun M., Stoichiometric relationship between humic and fulvic acids and flocculants, JAWWA, 1977, Vol. 69, No. 6, p. 325.
90. Strona Internetu [http:// www.ar.wroc.pl/weber/humic.htm](http://www.ar.wroc.pl/weber/humic.htm).
91. Brodsky A., Prochazka J., Vydrova H., Classification of organic pollution in surface waters, Journal AWWA, 1970, pp. 386 – 389.
92. Świdarska – Bróż M., Interakcja związków humusowych z wybranymi metalami ciężkimi oraz jej wpływ na usuwanie badanych metali z wody, Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, nr 54, Seria: Monografie, nr 23, Wrocław 1985.
93. Konowa M., Substancje organiczne gleby, ich budowa, właściwości i metody badań, Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, Warszawa 1968.
94. Stevenson F.J., Humus chemistry. Genesis, composition, reactions, John Wiley and Sons, New York 1982.
95. Buffle J.A.E., Les substances humiques et leurs interactions avec les ions minéraux, materiały konferencyjne: Conference Proceedings de la Commission d'Hydrologie Appliquee de A.G.H.T.M., l'Universite d'Orsay, Orsay 1977.
96. Kowaliński S. i inni , Substancja organiczna gleby i jej przeobrażenia, Gleboznawstwo, Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, Warszawa 1993.
97. Trojanowski J., Przemiany substancji organicznych w glebie, Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, Warszawa, 1973.
98. Manka J., Rebhun M., Mandelbaum A., Bortinger A., Characterization of organics in secondary effluents, Envir. Scie. Techn., 1974, No. 12, pp. 1017 – 1020.
99. Weber J. H., Wilson S. A. „The isolation and characterisation of fulvic and humic acid from river water”, Water Research, 1975, Vol. 9, No. 12, p. 1079.
100. Black A. P., Christman R. F., Characteristics of colored surface waters, Journal AWWA, 1963, Vol. 55, No. 6, p. 753.

101. Biłozor S., Badania nad usuwaniem prekursorów trójhalemetanów z wody do picia, materiały konferencyjne: Zaopatrzenie w wodę miast i wsi, Poznań 1980.
102. Urano K. et al., Adsorption of chlorinated organic compounds on activated carbon from water, *Water Research*, 1991, No. 12, pp. 1459 - 1464.
103. Kowal A. L., Świdorska-Bróż M., Wpływ odczynu wody na skuteczność redukcji barwy i utlenialności w procesie koagulacji, *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*, nr 7.
104. Narkis N., Rebhun M., The mechanism of flocculation processes in the presence of humic substances, *Journal AWWA*, 1975, No. 2, p.101
105. Żubrowska – Sudoł M., Sudoł M. i inni, Sorpcja i biodegradacja kwasów humusowych w złożach węglowych, *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*, 2000, No. 5, ss. 187 – 195.
106. Zestaw Norm Woda i Ścieki, tom I i tom II, Wydawnictwo Normalizacyjne Alfa Wero, Warszawa 1999.
107. Dobbs, R. A., Wise R.H and Dean R.B, The use of ultra violet absorbance for monitoring the total organic carbon of water and waste water, *Water Resources*, 1972, No. 6, p. 1173
108. Mangravite F. J., Buzzel T. D. at al., Removal of humic acids by coagulation and microflotation, *Journal AWWA*, 1975, Vol. 88, No. 2.
109. Świdorska – Bróż M., Wpływ pH na usuwanie kwasów humusowych z wody, *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*, 1984, Nr 10, ss. 154 – 157.
110. Józwiak J., Podgórski J., Statystyka od podstaw, Polskie Wydawnictwo Ekonomiczne, Warszawa 1997.
111. Sobczyk M., Statystyka, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1998
112. Strona Internetu [http:// www.seen.com.pl](http://www.seen.com.pl)
113. Carlson M. A., Heffernan K. M. et al., Comparing two GACs for adsorption and biostabilization, *Journal AWWA*, 1994, Vol. 86, No. 3, pp. 91 – 102.
114. Sozański M. i inni, Ocena struktury porowatej powierzchni właściwej osadów pokoagulacyjnych, *Ochrona Środowiska*, Wrocław 1987, Vol. 32 – 33, No. 11, ss. 65 - 69.
115. Kabsch M., Usuwanie substancji humusowych i innych zanieczyszczeń z wody przy użyciu porowatych membran jonowymiennych, praca doktorska, Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska, Politechnika Wrocławska, Wrocław 1992.
116. Dojlido J., Instrumentalne metody badania wody i ścieków, Arkady, Warszawa 1980.

117. Alpert N.L., Keiser W.E., Szymański H.A., Spektroskopia w podczerwieni. Teoria i praktyka, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1974.
118. Ewing G.W., Metody instrumentalne w analizie chemicznej, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 1980.
119. Rouessac F., Rouessac A., Analyse chimique. Méthodes et techniques instrumentales modernes, 4^e édition, DUNOD, Paris 1998.
120. Silverstein S., Basler M., Identification spectrometrique de composés organiques, traduction de la 5^e édition américaine, De Boeck Université, 1998.
121. Mołczan M., Kinetyka procesu adsorpcji-biodegradacji na węglu aktywnym w układach technologicznych uzdatniania wody, praca doktorska, Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska, Politechnika Wrocławska, Wrocław 2000.
122. Kowal A., Maćkiewicz J., Świdorska – Bróz M., Badania oczyszczania wód powierzchniowych metodami koagulacji, Gaz, Woda i Technika Sanitarna, 1976, Nr 10/11.
123. Dziubek A., Maćkiewicz J., Infiltration water treatment by coagulation, Environment Protection Engineering, Wrocław 1996, Vol. 22, No. 1 - 2, pp. 23 – 28.
124. Choma J., Jaroniec M., Zastosowanie równania Langmuira – Freundlicha do oceny struktury mikroporowatej węgla aktywnych, Ochrona Środowiska, Wrocław 1988, Vol. 34, No. 1, ss. 9 - 11.
125. Biłyk A., Koagulacja w procesie odnowy wody, praca doktorska, Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska, Politechnika Wrocławska, Wrocław 1976.

ZAŁĄCZNIKI



Tabela 1. Kinetyka sorpcji fenolu w układzie porcjowym - bez mieszania zawartości reaktora

Rodzaj testu	Dawka węgla D_w , [g/dm ³]	Początkowe stężenie fenolu C_0 , [g/m ³]	Czas kontaktu t_k , [h]							
			0	1	3	5	24	72	96	120
SF 11	2	1,40	1,40	1,33	1,16	1,09	0,42	0,17	0,05	0,00
SF 12	2	3,95	3,95	3,71	3,32	3,04	1,25	0,29	0,03	0,03
SF 13	2	6,32	6,32	5,69	5,19	4,83	2,45	0,23	0,01	0,01
SF 14	2	11,90	11,90	11,27	10,10	9,07	4,32	1,14	0,07	0,02
SF 21	4	1,40	1,40	1,35	1,23	1,00	0,51	0,11	0,05	0,01
SF 22	4	3,95	3,95	3,70	3,36	3,01	1,29	0,19	0,03	0,02
SF 23	4	6,32	6,32	5,87	5,18	4,70	2,24	0,10	0,06	0,01
SF 24	4	11,90	11,90	11,26	10,10	9,03	4,06	0,83	0,07	0,02
SF 31	8	1,40	1,40	1,35	1,21	1,01	0,51	0,11	0,06	0,00
SF 32	8	3,95	3,95	3,38	3,17	2,78	1,51	0,06	0,05	0,01
SF 33	8	6,32	6,32	5,75	5,18	4,64	2,32	0,13	0,04	0,01
SF 34	8	11,90	11,90	10,42	9,13	8,81	4,15	0,36	0,06	0,01
SF 41	16	1,40	1,40	1,38	1,13	1,04	0,52	0,19	0,07	0,01
SF 42	16	3,95	3,95	3,39	3,13	2,84	1,59	0,10	0,07	0,05
SF 43	16	6,32	6,32	5,36	4,94	4,44	2,81	0,09	0,02	0,00
SF 44	16	11,90	11,90	10,49	8,61	7,57	4,53	0,10	0,05	0,00

Tabela 2. Kinetyka sorpcji fenolu w układzie porcjowym - mieszanie zawartości reaktora

Rodzaj testu	Dawka węgla D_w , [g/dm ³]	Początkowe stężenie fenolu C_0 , [g/m ³]	Czas kontaktu t_k , [h]									
			0	0,5	1,5	2,5	3,5	4,5	6,5	7,0	8,0	9,0
DF 11	2	1,39	1,39	1,18	1,05	0,83	0,82	0,79	0,63	0,57	0,51	0,51
DF 12	2	3,89	3,89	3,30	1,71	1,31	0,99	0,87	0,75	0,62	0,55	0,52
DF 13	2	6,35	6,35	5,48	4,23	2,90	2,71	2,46	1,23	0,21	0,23	0,19
DF 14	2	11,61	11,61	10,61	9,45	8,11	6,28	5,32	4,56	4,17	3,46	2,84
DF 21	4	1,39	1,39	1,23	1,11	0,88	0,84	0,83	0,76	0,61	0,60	0,46
DF 22	4	3,89	3,89	2,45	1,75	1,22	1,14	1,08	0,78	0,70	0,54	0,49
DF 23	4	6,35	6,35	5,21	3,69	2,83	2,13	1,83	1,33	1,10	0,90	0,84
DF 24	4	11,61	11,61	9,84	7,07	5,53	4,93	3,76	2,98	2,43	1,84	1,44
DF 31	8	1,39	1,39	1,04	0,90	0,88	0,88	0,73	0,65	0,58	0,58	0,53
DF 32	8	3,89	3,89	2,69	1,71	1,32	1,02	1,07	0,72	0,60	0,53	0,50
DF 33	8	6,35	6,35	4,63	3,50	2,71	2,09	1,41	1,16	0,99	0,83	0,77
DF 34	8	11,61	11,61	7,75	5,05	2,66	1,42	0,64	0,63	0,50	0,46	0,40
DF 41	16	1,39	1,39	0,99	0,77	0,59	0,57	0,51	0,21	0,18	0,16	0,15
DF 42	16	3,89	3,89	2,39	1,85	1,28	0,89	0,91	0,56	0,33	0,33	0,29
DF 43	16	6,35	6,35	3,97	2,46	1,68	1,17	1,22	0,70	0,49	0,39	0,26
DF 44	16	11,61	11,61	6,56	3,92	2,88	1,56	0,82	0,44	0,30	0,26	0,20

**Tabela 3. Kinetyka sorpcji fenolu w obecności substancji humusowych w układzie porcjowym
- bez mieszania zawartości reaktora**

Rodzaj testu	Dawka węgla D_w , [g/dm ³]	Początkowe stężenie fenolu C_0 , [g/m ³]	Barwa, [g Pt/m ³]	Czas kontaktu t_k , [h]						
				0	1	3	24	72	96	120
SFSH 11	2	11,62	16,17	11,62	11,16	10,71	6,99	3,78	1,73	1,55
SFSH 12	2	4,10	59,97	4,10	3,76	3,52	1,99	1,10	0,40	0,25
SFSH 13	2	3,96	32,45	3,96	3,66	3,30	1,43	0,36	0,15	0,08
SFSH 14	2	1,78	118,31	1,78	1,76	1,68	0,85	0,59	0,57	0,11
SFSH 21	4	11,62	16,17	11,62	10,79	9,95	5,13	2,48	0,94	0,70
SFSH 22	4	4,10	59,97	4,10	3,66	3,24	1,60	0,33	0,19	0,18
SFSH 23	4	3,96	32,45	3,96	3,35	3,17	1,31	0,47	0,21	0,01
SFSH 24	4	1,78	118,31	1,78	1,73	1,65	0,70	0,58	0,50	0,08
SFSH 31	8	11,62	16,17	11,62	10,08	9,75	3,76	2,10	0,67	0,45
SFSH 32	8	4,10	59,97	4,10	3,58	3,10	0,71	0,37	0,32	0,15
SFSH 33	8	3,96	32,45	3,96	3,58	3,03	0,93	0,14	0,13	0,00
SFSH 34	8	1,78	118,31	1,78	1,71	1,58	0,65	0,57	0,41	0,05
SFSH 41	16	11,62	16,17	11,62	10,00	9,95	3,35	1,66	0,55	0,23
SFSH 42	16	4,10	59,97	4,10	3,49	2,97	0,84	0,32	0,27	0,10
SFSH 43	16	3,96	32,45	3,96	3,36	3,04	0,34	0,16	0,07	0,00
SFSH 44	16	1,78	118,31	1,78	1,70	1,64	0,61	0,50	0,28	0,02

**Tabela 4. Kinetyka sorpcji fenolu w obecności substancji humusowych w układzie porcjowym
- mieszanie zawartości reaktora**

Rodzaj testu	Dawka węgla D_w , [g/dm ³]	Początkowe stężenie fenolu C_0 , [g/m ³]	Barwa, [g Pt/m ³]	Czas kontaktu t_k , [h]						
				0	0,5	2,5	3,5	4,5	6,5	9,0
DFSH 11	2	11,49	16,17	11,49	10,00	9,86	8,17	6,25	5,20	4,60
DFSH 12	2	3,47	59,97	3,47	3,36	3,22	3,07	2,16	1,88	1,05
DFSH 13	2	3,67	32,45	3,67	3,46	3,05	2,98	1,85	1,20	0,50
DFSH 14	2	1,78	118,31	1,78	1,78	1,67	1,51	1,11	0,88	0,59
DFSH 21	4	11,49	16,17	11,49	10,16	10,12	8,90	5,10	5,05	4,35
DFSH 22	4	3,47	59,97	3,47	3,38	3,22	2,69	1,73	1,39	0,90
DFSH 23	4	3,67	32,45	3,67	3,38	3,16	2,92	1,88	1,57	0,43
DFSH 24	4	1,78	118,31	1,78	1,74	1,59	1,51	1,00	0,76	0,52
DFSH 31	8	11,49	16,17	11,49	9,99	9,41	8,49	5,45	4,71	4,11
DFSH 32	8	3,47	59,97	3,47	3,48	3,16	3,06	1,38	1,10	0,59
DFSH 33	8	3,67	32,45	3,67	3,23	3,06	2,92	1,50	1,05	0,32
DFSH 34	8	1,78	118,31	1,78	1,73	1,62	1,54	0,79	0,62	0,45
DFSH 41	16	11,49	16,17	11,49	8,96	8,45	7,84	4,86	4,07	3,80
DFSH 42	16	3,47	59,97	3,47	3,43	3,23	2,96	1,27	0,73	0,45
DFSH 43	16	3,67	32,45	3,67	3,30	3,23	3,26	1,12	0,54	0,25
DFSH 44	16	1,78	118,31	1,78	1,78	1,74	1,25	0,78	0,52	0,40

**Tabela 5. Kinetyka sorpcji substancji humusowych mierzonych natężeniem barwy, w układzie porcjowym
- bez mieszania zawartości reaktora**

Rodzaj testu	Dawka węgla D_w , [g/dm ³]	Barwa początkowa [g Pt/m ³]	Czas kontaktu t_k , [h]						
			0	1	24	48	72	96	144
SSH 11	2	14,35	14,35	14,27	11,57	10,52	10,05	9,34	8,88
SSH 12	2	30,31	30,31	29,54	20,85	16,26	14,34	13,02	9,92
SSH 13	2	60,27	60,27	49,73	39,30	32,15	28,89	22,70	17,13
SSH 14	2	123,21	123,21	98,95	69,78	58,08	48,82	39,56	22,14
SSH 21	4	14,35	14,35	13,48	8,92	6,28	6,12	6,10	6,00
SSH 22	4	30,31	30,31	25,21	16,21	12,12	10,51	8,69	4,62
SSH 23	4	60,27	60,27	48,45	34,97	25,65	20,44	16,87	11,39
SSH 24	4	123,21	123,21	95,15	70,59	49,22	39,09	24,35	19,46
SSH 31	8	14,35	14,35	13,95	9,50	7,32	7,32	5,97	5,87
SSH 32	8	30,31	30,31	25,14	17,05	14,00	12,93	9,51	5,53
SSH 33	8	60,27	60,27	46,37	33,74	24,25	19,97	15,94	10,53
SSH 34	8	123,21	123,21	92,78	70,47	50,17	38,96	24,22	20,73
SSH 41	16	14,35	14,35	10,69	4,03	3,96	3,71	3,00	1,90
SSH 42	16	30,31	30,31	21,24	14,07	10,36	9,44	6,83	1,28
SSH 43	16	60,27	60,27	43,31	27,03	22,26	20,12	17,87	9,30
SSH 44	16	123,21	123,21	88,60	64,19	48,35	38,83	23,69	19,26

**Tabela 6. Kinetyka sorpcji substancji humusowych, mierzonych natężeniem barwy, w układzie porcjowym
- mieszanie zawartości reaktora**

Rodzaj testu	Dawka węgla D_w , [g/dm ³]	Barwa początkowa [gPt/m ³]	Czas kontaktu t_k , [h]						
			0	0,5	1,5	4,5	6,5	8	13
DSH 11	2	15,55	15,55	15,44	14,65	14,47	13,91	11,61	10,71
DSH 12	2	30,45	30,45	28,36	25,62	23,25	19,55	16,17	15,45
DSH 13	2	63,74	63,74	43,11	38,75	35,34	33,03	26,82	26,31
DSH 14	2	122,01	122,01	71,64	68,76	65,86	55,92	53,16	46,66
DSH 21	4	15,55	15,55	15,38	11,05	10,68	6,84	5,61	4,99
DSH 22	4	30,45	30,45	23,12	21,98	17,91	14,57	13,36	8,86
DSH 23	4	63,74	63,74	39,01	34,46	32,51	24,26	15,97	15,68
DSH 24	4	122,01	122,01	62,75	60,76	55,00	46,69	42,29	37,03
DSH 31	8	15,55	15,55	15,35	13,49	11,01	10,74	9,46	5,03
DSH 32	8	30,45	30,45	23,81	22,64	20,19	17,77	13,70	7,69
DSH 33	8	63,74	63,74	39,53	33,50	29,37	27,66	22,94	17,44
DSH 34	8	122,01	122,01	62,53	57,27	51,11	43,62	40,78	35,35
DSH 41	16	15,55	15,55	13,58	8,92	8,08	6,84	5,07	2,70
DSH 42	16	30,45	30,45	24,11	17,47	16,24	12,80	10,96	9,09
DSH 43	16	63,74	63,74	37,61	29,46	24,07	21,68	19,25	12,75
DSH 44	16	122,01	122,01	59,46	51,10	38,56	36,25	35,77	34,24

Tabela 7. Kinetyka sorpcji substancji humusowych, mierzonych natężeniem barwy, w obecności fenolu, w układzie porcjowym - bez mieszania zawartości reaktora

Rodzaj testu	Dawka węgla D_w , [g/dm ³]	Barwa początkowa [g Pt/m ³]	Stężenie fenolu [g/m ³]	Czas kontaktu t_k , [h]							
				0	1	2,5	24	48	72	96	144
SSHf 11	2	16,17	11,62	16,17	16,00	15,97	15,38	15,31	13,61	13,50	12,90
SSHf 12	2	59,97	4,10	59,97	50,32	46,96	45,16	33,35	25,15	23,65	22,34
SSHf 13	2	32,45	3,96	32,45	31,21	29,77	38,41	30,30	21,48	21,00	19,67
SSHf 14	2	118,31	1,78	118,31	100,14	98,24	96,50	89,14	73,14	71,50	68,90
SSHf 21	4	16,17	11,62	16,17	13,04	13,40	15,85	9,23	12,68	12,40	11,60
SSHf 22	4	59,97	4,10	59,97	43,03	40,25	41,24	25,66	19,34	19,10	17,90
SSHf 23	4	32,45	3,96	32,45	25,55	26,66	28,54	21,61	18,31	17,40	16,25
SSHf 24	4	118,31	1,78	118,31	95,52	92,58	104,24	85,75	70,20	64,56	62,80
SSHf 31	8	16,17	11,62	16,17	13,30	13,19	13,87	9,15	7,65	6,55	6,20
SSHf 32	8	59,97	4,10	59,97	37,65	37,19	38,74	23,15	22,33	21,51	19,60
SSHf 33	8	32,45	3,96	32,45	20,62	23,05	25,80	17,39	14,90	13,94	9,83
SSHf 34	8	118,31	1,78	118,31	91,65	88,69	98,13	80,06	71,21	68,50	66,40
SSHf 41	16	16,17	11,62	16,17	7,78	9,04	11,45	4,99	5,18	5,12	4,87
SSHf 42	16	59,97	4,10	59,97	32,12	31,97	33,39	22,99	23,56	21,50	20,80
SSHf 43	16	32,45	3,96	32,45	20,86	19,32	23,28	14,89	9,56	8,80	7,91
SSHf 44	16	118,31	1,78	118,31	82,15	81,82	91,59	74,17	66,94	65,40	63,12

Tabela 8. Kinetyka sorpcji substancji humusowych, mierzonych natężeniem barwy, w obecności fenolu, w układzie porcjowym - mieszanie zawartości reaktora

Rodzaj testu	Dawka węgla D_w , [g/dm ³]	Barwa początkowa [g Pt/m ³]	Stężenie fenolu, [g/m ³]	Czas kontaktu t_k , [h]					
				0	1,5	4,5	6,5	8	13
DSHF 11	2	15,44	10	15,44	14,47	13,55	12,17	11,88	10,85
DSHF 12	2	32,06	3	32,06	31,09	28,85	28,02	25,80	21,50
DSHF 13	2	59,91	3	59,91	39,07	33,28	34,81	29,24	28,50
DSHF 14	2	117,14	1	117,14	113,09	98,48	92,10	80,67	71,53
DSHF 21	4	15,44	10	15,44	13,58	12,58	14,20	7,65	7,20
DSHF 22	4	32,06	3	32,06	28,50	21,47	23,28	20,17	16,96
DSHF 23	4	59,91	3	59,91	37,85	31,81	31,50	22,27	20,50
DSHF 24	4	117,14	1	117,14	101,16	96,51	91,36	74,45	71,18
DSHF 31	8	15,44	10	15,44	13,41	9,01	14,96	6,92	6,90
DSHF 32	8	32,06	3	32,06	26,41	20,66	21,94	17,00	12,12
DSHF 33	8	59,91	3	59,91	29,66	26,62	27,39	19,96	18,90
DSHF 34	8	117,14	1	117,14	96,51	92,78	87,67	73,36	69,66
DSHF 41	16	15,44	10	15,44	12,95	8,34	12,95	6,08	3,61
DSHF 42	16	32,06	3	32,06	23,85	18,51	21,31	18,22	11,24
DSHF 43	16	59,91	3	59,91	22,34	21,65	25,30	16,38	15,35
DSHF 44	16	117,14	1	117,14	88,70	85,48	81,65	65,28	59,83

**Tabela 9. Kinetyka sorpcji związków organicznych, mierzonych jako stężenie OWO, w układzie porcjowym
- mieszanie zawartości reaktora**

Rodzaj testu	Dawka węgla D_w , [g/dm ³]	Początkowe stężenie OWO C_0 , [gC/m ³]	Czas kontaktu t_k , [h]									
			0	0,5	1,5	2,5	3,5	4,5	6,5	7,0	8,0	9,0
WN 11	2	4,33	4,33	4,10	4,00	3,90	3,90	3,70	3,51	3,49	3,45	3,41
WN 12	2	5,01	5,01	4,70	4,30	4,12	4,03	3,90	3,75	3,65	3,54	3,51
WN 13	2	5,99	5,99	5,45	5,24	5,08	4,86	4,65	4,47	4,25	4,10	4,01
WN 14	2	7,27	7,27	6,80	6,60	6,00	5,90	5,80	5,65	5,52	5,48	5,45
WN 21	4	4,33	4,33	4,05	3,85	3,72	3,50	3,42	3,10	3,02	3,00	2,95
WN 22	4	5,01	5,01	4,50	4,30	4,01	3,82	3,65	3,45	3,28	3,10	3,01
WN 23	4	5,99	5,99	5,25	5,24	4,82	4,63	4,50	4,16	4,12	3,90	3,82
WN 24	4	7,27	7,27	6,20	5,90	5,81	5,65	5,43	5,24	5,12	5,10	5,10
WN 31	8	4,33	4,33	3,85	3,65	3,52	3,30	3,12	3,01	2,84	2,85	2,80
WN 32	8	5,01	5,01	4,11	3,91	3,75	3,53	3,34	3,20	3,18	3,01	2,95
WN 33	8	5,99	5,99	5,01	4,21	3,68	3,51	3,45	3,31	3,21	2,90	2,90
WN 34	8	7,27	7,27	5,82	5,61	5,35	5,11	4,81	4,70	4,52	4,50	4,45
WN 41	16	4,33	4,33	3,85	3,65	3,52	3,30	3,12	3,01	2,84	2,85	2,80
WN 42	16	5,01	5,01	4,11	3,91	3,75	3,53	3,34	3,20	3,18	3,01	2,95
WN 43	16	5,99	5,99	5,01	4,21	3,68	3,51	3,45	3,31	3,21	2,90	2,90
WN 44	16	7,27	7,27	5,82	5,61	5,35	5,11	4,81	4,70	4,52	4,50	4,45

Tabela 10. Szacowane wielkości stężenia równowagowego i pojemności sorpcyjnej (C_R , x) węgla Chemviron Carbon wobec fenolu w różnych warunkach prowadzenia procesu (stała dawka adsorbentu $D_w = 2\text{g/dm}^3$)

Nazwa testu	Stężenie początkowe fenolu C_o	Współczynniki funkcji aproksymujących krzywe kinetyczne $C_e = a - b \cdot \ln(t_k + c)$	Punkt x przecięcia stycznych t_o	Punkt x przecięcia funkcji i dwusiecznej t_R	Stężenie równowagowe C_R	Pojemność sorpcyjna x
-	g/m^3	-	-	-	g/m^3	mg/g
DF 11	1.39	$a = 1.36$ $b = 0.30$ $c = 0.98$	1.046	1.115	1.06	0.164
DF 12	3.89	$a = 2.48$ $b = 0.96$ $c = 0.21$	0.999	1.300	2.23	0.828
DF 13	6.35	$a = 8.70$ $b = 3.62$ $c = 1.94$	0.988	1.588	3.76	1.292
DF 14	11.61	$a = 17.92$ $b = 6.10$ $c = 2.77$	0.99	1.635	8.19	1.707
SF 11	1.39	$a = 1.83$ $b = 0.39$ $c = 2.79$	7.046	7.056	0.93	0.229
SF 12	3.95	$a = 5.44$ $b = 1.19$ $c = 3.29$	7.902	7.944	2.56	0.695
SF 13	6.32	$a = 9.37$ $b = 2.06$ $c = 4.55$	9.916	9.888	3.87	1.225
SF 14	11.61	$a = 16.9$ $b = 3.67$ $c = 3.74$	8.744	8.601	7.68	1.966
DFSH 11	11.49	$a = 32.55$ $b = 9.89$ $c = 8.62$	3.137	2.992	8.29	1.596
DFSH 12	3.47	$a = 9.92$ $b = 3.07$ $c = 7.92$	3.817	3.785	2.37	1.102
DFSH 13	3.67	$a = 42.00$ $b = 11.53$ $c = 27.75$	1.340	1.270	3.17	0.252
DFSH 14	1.78	$a = 18.18$ $b = 4.80$ $c = 30.24$	2.447	2.442	1.44	0.168
SFSH 11	11.62	$a = 23.62$ $b = 4.54$ $c = 14.24$	21.093	20.742	7.481	2.069
SFSH 12	4.10	$a = 6.13$ $b = 1.20$ $c = 5.66$	13.356	13.332	2.60	0.752
SFSH 13	3.96	$a = 4.94$ $b = 1.04$ $c = 2.45$	6.877	6.979	2.61	0.677
SFSH 14	1.78	$a = 2.58$ $b = 0.48$ $c = 4.84$	12.678	12.677	1.21	0.287

Tabela 11. Szacowane wielkości stężenia równowagowego i pojemności sorpcyjnej (C_R , x) węgla Chemviron Carbon wobec substancji humusowych, mierzonych natężeniem barwy, w różnych warunkach prowadzenia procesu (stała dawka adsorbentu $D_w = 2\text{g/dm}^3$)

Nazwa testu	Stężenie początkowe SH mierzonych natężeniem barwy C_0 g/m ³	Współczynniki funkcji aproksymujących krzywe kinetyczne $C_e = a - b \cdot \ln(t_k + c)$	Punkt x przecięcia stycznych t_0	Punkt x przecięcia funkcji i dwusiecznej t_R	Stężenie równowagowe C_R g/m ³	Pojemność sorpcyjna x mg/g
DSH 11	15.55	a = 52.79 b = 11.66 c = 24.36	4.699	4.633	13.53	1.010
DSH 12	30.45	a = 37.89 b = 8.41 c = 2.51	2.832	2.471	24.39	3.032
DSH 13	63.74	a = 40.66 b = 5.23 c = 0.01	0.062	1.536	38.38	12.679
DSH 14	122.01	a = 69.88 b = 7.40 c = 0.00	0.134	0.140	50.59	35.709
SSH 11	14.35	a = 17.37 b = 1.71 c = 5.56	12.845	12.867	12.36	0.995
SSH 12	30.31	a = 43.60 b = 6.69 c = 1.00	2.069	10.249	27.41	1.451
SSH 13	60.27	a = 91.22 b = 14.52 c = 11.41	25.178	28.264	37.78	11.25
SSH 14	123.21	a = 164.00 b = 27.26 c = 6.27	17.988	27.739	67.86	27.673
DSHF 11	15.44	a = 22.74 b = 4.07 c = 6.00	3.898	3.887	13.42	1.0125
DSHF 12	32.06	a = 73.49 b = 15.58 c = 13.77	5.449	4.578	28.16	1.951
DSHF 13	59.91	a = 41.43 b = 5.23 c = 0.03	0.146	1.402	39.55	10.178
DSHF 14	117.14	a = 370.55 b = 87.14 c = 18.1	4.567	5.602	94.70	11.219
SSHF 11	16.17	a = 32.99 b = 3.67 c = 99.22	50.100	50.099	14.62	0.775
SSHF 12	32.45	a = 44.36 b = 5.00 c = 12.40	22.024	22.463	26.60	2.923
SSHF 13	59.97	a = 55.74 b = 6.54 c = 0.61	2.915	11.443	39.46	10.255
SSHF 14	123.21	a = 164.00 b = 27.26 c = 6.27	5.589	6.150	95.32	13.943

Tabela 12. Szacowane wielkości stężenia równowagowego i pojemności sorpcyjnej

(C_R , x) węgla Chemviron Carbon wobec rozpuszczonych związków organicznych
 mierzonych stężeniem OWO (woda po procesie koagulacji) w warunkach
 dynamicznych – mieszanie zawartości reaktora
 (stała dawka adsorbentu $D_w = 2\text{g/dm}^3$)

Nazwa testu	Stężenie początkowe OWO C_0	Współczynniki funkcji aproksymujących krzywe kinetyczne $C_e = a - b \cdot \ln(t_k + c)$	Stężenie równowagowe C_R	Pojemność sorpcyjna x
-	g C / m^3	-	g/m^3	mg/g
WN 1	4.33	$a = 5.26$ $b = 0.73$ $c = 3.89$	3.83	0.246
WN 2	5.01	$a = 4.76$ $b = 0.54$ $c = 0.63$	4.39	0.312
WN 3	5.99	$a = 6.80$ $b = 1.13$ $c = 2.30$	5.20	0.395
WN 4	7.27	$a = 6.85$ $b = 0.64$ $c = 0.52$	6.49	0.389

Tabela 13. Stężenie fenolu pozostałego po procesie adsorpcji, testy porcjowe
z doprowadzaniem świeżego adsorbentu do układu, $C_{0 \text{ fenol}} = 4 \text{ g/m}^3$

Stężenie fenolu pozostałego $[\text{g/m}^3]$, $D_w = 20 \text{ g}$, $C_0 = 4 \text{ g/m}^3$					
Nr próby	$[\text{g/m}^3]$	Nr próby	$[\text{g/m}^3]$	Nr próby	$[\text{g/m}^3]$
1	0,02	51	0,09	101	0,21
2	0,01	52	0,11	102	0,19
3	0,02	53	0,09	103	0,24
4	0,01	54	0,1	104	0,25
5	0,01	55	0,11	105	0,22
6	0,01	56	0,12	106	0,24
7	0,02	57	0,11	107	0,25
8	0,02	58	0,14	108	0,28
9	0,03	59	0,09	109	0,3
10	0,04	60	0,06	110	0,32
11	0,03	61	0,11	111	0,25
12	0,05	62	0,11	112	0,38
13	0,02	63	0,13	113	0,45
14	0,03	64	0,11	114	0,49
15	0,05	65	0,09	115	0,34
16	0,06	66	0,08	116	0,48
17	0,04	67	0,11	117	0,52
18	0,03	68	0,12	118	0,58
19	0,05	69	0,11	119	0,51
20	0,03	70	0,14	120	0,54
21	0,02	71	0,09		
22	0,04	72	0,08		
23	0,04	73	0,08		
24	0,03	74	0,11		
25	0,05	75	0,09		
26	0,03	76	0,1		
27	0,04	77	0,09		
28	0,04	78	0,08		
29	0,05	79	0,12		
30	0,03	80	0,13		
31	0,05	81	0,15		
32	0,04	82	0,09		
33	0,05	83	0,16		
34	0,04	84	0,14		
35	0,05	85	0,15		
36	0,05	86	0,13		
37	0,04	87	0,11		
38	0,05	88	0,1		
39	0,06	89	0,17		
40	0,05	90	0,15		
41	0,05	91	0,19		
42	0,04	92	0,11		
43	0,05	93	0,15		
44	0,04	94	0,15		
45	0,05	95	0,18		
46	0,09	96	0,17		
47	0,1	97	0,2		
48	0,11	98	0,22		
49	0,09	99	0,24		
50	0,11	100	0,22		

Tabela 14. Stężenie fenolu pozostałego po procesie adsorpcji, testy porcjowe
z doprowadzaniem świeżego adsorbentu do układu, $C_{0 \text{ fenol}} = 6 \text{ g/m}^3$

Stężenie fenolu pozostałego $[\text{g/m}^3]$, $D_w = 20 \text{ g}$, $C_0 = 6 \text{ g/m}^3$					
Nr próby	$[\text{g/m}^3]$	Nr próby	$[\text{g/m}^3]$	Nr próby	$[\text{g/m}^3]$
1	0,03	51	0,23	101	0,38
2	0,01	52	0,24	102	0,47
3	0,02	53	0,22	103	0,45
4	0,03	54	0,19	104	0,47
5	0,04	55	0,22	105	0,49
6	0,01	56	0,24	106	0,51
7	0,02	57	0,18	107	0,49
8	0,03	58	0,15	108	0,54
9	0,02	59	0,21	109	0,5
10	0,03	60	0,22	110	0,55
11	0,01	61	0,21	111	0,62
12	0,05	62	0,24	112	0,64
13	0,02	63	0,25	113	0,62
14	0,04	64	0,28	114	0,59
15	0,05	65	0,3	115	0,68
16	0,06	66	0,29	116	0,75
17	0,08	67	0,28	117	0,72
18	0,05	68	0,25	118	0,76
19	0,11	69	0,28	119	0,75
20	0,09	70	0,25	120	0,79
21	0,1	71	0,29		
22	0,09	72	0,32		
23	0,1	73	0,33		
24	0,08	74	0,35		
25	0,09	75	0,32		
26	0,08	76	0,31		
27	0,11	77	0,36		
28	0,09	78	0,34		
29	0,08	79	0,32		
30	0,12	80	0,35		
31	0,09	81	0,36		
32	0,11	82	0,37		
33	0,14	83	0,35		
34	0,13	84	0,39		
35	0,16	85	0,35		
36	0,18	86	0,36		
37	0,19	87	0,37		
38	0,18	88	0,38		
39	0,19	89	0,38		
40	0,21	90	0,35		
41	0,22	91	0,33		
42	0,19	92	0,32		
43	0,2	93	0,35		
44	0,21	94	0,36		
45	0,23	95	0,37		
46	0,24	96	0,38		
47	0,22	97	0,37		
48	0,23	98	0,36		
49	0,21	99	0,34		
50	0,19	100	0,41		

Tabela 15. Stężenie fenolu pozostałego po procesie adsorpcji, testy porcjowe z doprowadzaniem świeżego adsorbentu do układu, $C_{0 \text{ fenol}} = 8 \text{ g/m}^3$

Stężenie fenolu pozostałego $[\text{g/m}^3]$, $D_w = 20 \text{ g}$, $C_0 = 8 \text{ g/m}^3$					
Nr próby	$[\text{g/m}^3]$	Nr próby	$[\text{g/m}^3]$	Nr próby	$[\text{g/m}^3]$
1	0,04	51	0,46	101	0,74
2	0,02	52	0,49	102	0,72
3	0,01	53	0,48	103	0,77
4	0,02	54	0,38	104	0,75
5	0,05	55	0,39	105	0,74
6	0,06	56	0,42	106	0,76
7	0,05	57	0,45	107	0,75
8	0,08	58	0,46	108	0,82
9	0,11	59	0,51	109	0,88
10	0,13	60	0,55	110	0,95
11	0,15	61	0,57	111	0,99
12	0,09	62	0,59	112	0,89
13	0,1	63	0,62	113	0,81
14	0,12	64	0,61	114	1,05
15	0,13	65	0,49	115	1,09
16	0,15	66	0,58	116	0,85
17	0,11	67	0,57	117	0,82
18	0,15	68	0,55	118	0,8
19	0,14	69	0,48	119	0,99
20	0,13	70	0,49	120	1,02
21	0,11	71	0,59		
22	0,09	72	0,58		
23	0,08	73	0,46		
24	0,06	74	0,61		
25	0,11	75	0,56		
26	0,15	76	0,61		
27	0,14	77	0,65		
28	0,15	78	0,71		
29	0,16	79	0,69		
30	0,18	80	0,75		
31	0,09	81	0,73		
32	0,18	82	0,66		
33	0,21	83	0,62		
34	0,21	84	0,71		
35	0,22	85	0,72		
36	0,24	86	0,72		
37	0,25	87	0,68		
38	0,22	88	0,69		
39	0,21	89	0,74		
40	0,23	90	0,72		
41	0,24	91	0,75		
42	0,22	92	0,74		
43	0,32	93	0,75		
44	0,35	94	0,7		
45	0,29	95	0,69		
46	0,35	96	0,62		
47	0,36	97	0,68		
48	0,45	98	0,65		
49	0,35	99	0,68		
50	0,34	100	0,73		

Tabela 16. Ilość fenolu zaadsorbowana podczas procesu adsorpcji, testy porcjowe
z doprowadzaniem świeżego adsorbentu do układu, $C_{0 \text{ fenol}} = 4 \text{ g/m}^3$

Zaadsorbowana ilość fenolu, $D_w = 20 \text{ g}$, $C_{0 \text{ fenolu}} = 4 \text{ g/m}^3$					
Nr próby	[mg]	Nr próby	[mg]	Nr próby	[mg]
1	3,98	51	3,91	101	3,79
2	3,99	52	3,89	102	3,81
3	3,98	53	3,91	103	3,76
4	3,99	54	3,9	104	3,75
5	3,99	55	3,89	105	3,78
6	3,99	56	3,88	106	3,76
7	3,98	57	3,89	107	3,75
8	3,98	58	3,86	SUMA	417,96
9	3,97	59	3,91	108	3,72
10	3,96	60	3,94	109	3,7
11	3,97	61	3,89	110	3,68
12	3,95	62	3,89	111	3,75
13	3,98	63	3,87	112	3,62
14	3,97	64	3,89	113	3,55
15	3,95	65	3,91	114	3,51
16	3,94	66	3,92	115	3,66
17	3,96	67	3,89	116	3,52
18	3,97	68	3,88	117	3,48
19	3,95	69	3,89	118	3,42
20	3,97	70	3,86	119	3,49
21	3,98	71	3,91	120	3,46
22	3,96	72	3,92		
23	3,96	73	3,92		
24	3,97	74	3,89		
25	3,95	75	3,91		
26	3,97	76	3,9		
27	3,96	77	3,91		
28	3,96	78	3,92		
29	3,95	79	3,88		
30	3,97	80	3,87		
31	3,95	81	3,85		
32	3,96	82	3,91		
33	3,95	83	3,84		
34	3,96	84	3,86		
35	3,95	85	3,85		
36	3,95	86	3,87		
37	3,96	87	3,89		
38	3,95	88	3,9		
39	3,94	89	3,83		
40	3,95	90	3,85		
41	3,95	91	3,81		
42	3,96	92	3,89		
43	3,95	93	3,85		
44	3,96	94	3,85		
45	3,95	95	3,82		
46	3,91	96	3,83		
47	3,9	97	3,8		
48	3,89	98	3,78		
49	3,91	99	3,76		
50	3,89	100	3,78		

Tabela 17. Ilość fenolu zaadsorbowana podczas procesu adsorpcji, testy porcjowe
z doprowadzaniem świeżego adsorbentu do układu, $C_{0 \text{ fenol}} = 6 \text{ g/m}^3$

Ilość fenolu zaadsorbowanego, $D_w = 20 \text{ g}$, $C_{0 \text{ fenol}} = 6 \text{ g/m}^3$					
Nr próby	[mg]	Nr próby	[mg]	Nr próby	[mg]
1	5,97	51	5,77	101	5,62
2	5,99	52	5,76	102	5,53
3	5,98	53	5,78	103	5,55
4	5,97	54	5,81	104	5,53
5	5,96	55	5,78	105	5,51
6	5,99	56	5,76	106	5,49
7	5,98	57	5,82	107	5,51
8	5,97	58	5,85	SUMA	618,01
9	5,98	59	5,79	108	5,46
10	5,97	60	5,78	109	5,5
11	5,99	61	5,79	110	5,45
12	5,95	62	5,76	111	5,38
13	5,98	63	5,75	112	5,36
14	5,96	64	5,72	113	5,38
15	5,95	65	5,7	114	5,41
16	5,94	66	5,71	115	5,32
17	5,92	67	5,72	116	5,25
18	5,95	68	5,75	117	5,28
19	5,89	69	5,72	118	5,24
20	5,91	70	5,75	119	5,25
21	5,9	71	5,71	120	5,21
22	5,91	72	5,68		
23	5,9	73	5,67		
24	5,92	74	5,65		
25	5,91	75	5,68		
26	5,92	76	5,69		
27	5,89	77	5,64		
28	5,91	78	5,66		
29	5,92	79	5,68		
30	5,88	80	5,65		
31	5,91	81	5,64		
32	5,89	82	5,63		
33	5,86	83	5,65		
34	5,87	84	5,61		
35	5,84	85	5,65		
36	5,82	86	5,64		
37	5,81	87	5,63		
38	5,82	88	5,62		
39	5,81	89	5,62		
40	5,79	90	5,65		
41	5,78	91	5,67		
42	5,81	92	5,68		
43	5,8	93	5,65		
44	5,79	94	5,64		
45	5,77	95	5,63		
46	5,76	96	5,62		
47	5,78	97	5,63		
48	5,77	98	5,64		
49	5,79	99	5,66		
50	5,81	100	5,59		

Tabela 18. Ilość fenolu zaadsorbowana podczas procesu adsorpcji, testy porcjowe
z doprowadzaniem świeżego adsorbentu do układu, $C_{0 \text{ fenol}} = 8 \text{ g/m}^3$

Ilość fenolu zaadsorbowanego, $D_w = 20 \text{ g}$, $C_{0 \text{ fenol}} = 8 \text{ g/m}^3$					
Nr próby	[mg]	Nr próby	[mg]	Nr próby	[mg]
1	7,96	51	7,54	101	7,26
2	7,98	52	7,51	102	7,28
3	7,99	53	7,52	103	7,23
4	7,98	54	7,62	104	7,25
5	7,95	55	7,61	105	7,26
6	7,94	56	7,58	106	7,24
7	7,95	57	7,55	107	7,25
8	7,92	58	7,54	SUMA	812,04
9	7,89	59	7,49	108	7,18
10	7,87	60	7,45	109	7,12
11	7,85	61	7,43	110	7,05
12	7,91	62	7,41	111	7,01
13	7,9	63	7,38	112	7,11
14	7,88	64	7,39	113	7,19
15	7,87	65	7,51	114	6,95
16	7,85	66	7,42	115	6,91
17	7,89	67	7,43	116	7,15
18	7,85	68	7,45	117	7,18
19	7,86	69	7,52	118	7,2
20	7,87	70	7,51	119	7,01
21	7,89	71	7,41	120	6,98
22	7,91	72	7,42		
23	7,92	73	7,54		
24	7,94	74	7,39		
25	7,89	75	7,44		
26	7,85	76	7,39		
27	7,86	77	7,35		
28	7,85	78	7,29		
29	7,84	79	7,31		
30	7,82	80	7,25		
31	7,91	81	7,27		
32	7,82	82	7,34		
33	7,79	83	7,38		
34	7,79	84	7,29		
35	7,78	85	7,28		
36	7,76	86	7,28		
37	7,75	87	7,32		
38	7,78	88	7,31		
39	7,79	89	7,26		
40	7,77	90	7,28		
41	7,76	91	7,25		
42	7,78	92	7,26		
43	7,68	93	7,25		
44	7,65	94	7,3		
45	7,71	95	7,31		
46	7,65	96	7,38		
47	7,64	97	7,32		
48	7,55	98	7,35		
49	7,65	99	7,32		
50	7,66	100	7,27		

Tabela 19. Efekty koagulacji objętościowej roztworu modelowego o $B_0 = 60 \text{ g Pt/m}^3$

Dawka koagulantu [g/m ³ Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O]	Dawka koagulantu [gAl/m ³]	Barwa [gPt/m ³]	S H [g/m ³]	Fenol [g/m ³]	Mętność [g/m ³]	Utlenialność gO ₂ /m ³	Glin [gAl/m ³]	pH	Zasadowość [val/m ³]
Woda surowa	0,00	62,60	10,24	4,00	3,15	10,0	0	7,63	2,4
0,0625xDt = 3,4	0,27	60,40	9,88	3,95	2,90	9,2	0,19	7,59	2,0
0,125xDt = 6,8	0,55	39,12	6,51	3,80	2,09	8,6	0,31	7,47	1,9
0,25xDt = 13,5	1,10	17,36	2,87	3,85	1,06	8,0	0,49	7,39	1,9
0,5xDt = 27,1	2,20	11,86	1,98	3,70	0,78	7,5	0,14	7,06	1,8
0,75xDt = 40,7	3,29	11,61	1,93	3,65	0,71	7,2	0,29	6,83	1,8
Dt = 54,2	4,40	10,85	1,79	3,65	0,70	7,1	0,44	6,76	1,8
Skuteczność procesu, [%]									
Dawka koagulantu [g/m ³ Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O]	Stopień wykorzystania glinu [%]	Barwa [%]	S H [%]	Fenol [%]	Mętność [%]	Utlenialność [%]			
0,0625xDt = 3,4	29,63	3,51	3,52	1,25	7,94	8,0			
0,125xDt = 6,8	43,64	37,51	36,43	5,00	33,65	14,0			
0,25xDt = 13,5	55,45	72,27	71,97	3,75	66,35	20,0			
0,5xDt = 27,1	93,60	81,05	80,66	7,50	75,24	25,0			
0,75xDt = 54,2	91,18	81,45	81,15	8,75	77,46	28,0			
Dt = 54,2	90,00	82,67	82,52	8,75	77,78	29,0			

Tabela 19 a. Efekty koagulacji objętościowej roztworu modelowego o $B_0 = 30 \text{ g Pt/m}^3$

Dawka koagulantu [g/m ³ Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O]	Dawka koagulantu [gAl/m ³]	Barwa [gPt/m ³]	Fenol [g/m ³]	Mętność [g/m ³]	Utlenialność gO ₂ /m ³	Glin [gAl/m ³]	pH	Zasadowość [val/m ³]
Woda surowa	0,00	29,54	3,93	1,85	8,5	0,00	7,46	2,4
0,0625xDt = 2,4	0,19	25,25	3,91	1,20	7,8	0,15	7,44	2,3
0,125xDt = 4,8	0,39	20,50	3,85	1,15	7,3	0,25	7,35	2,2
0,25xDt = 9,6	0,78	14,35	3,85	0,98	6,8	0,40	7,15	2,2
0,5xDt = 19,2	1,55	10,50	3,75	0,85	6,3	0,20	7,05	2,0
0,75xDt = 28,7	2,32	10,00	3,70	0,75	6,2	0,21	6,80	2,0
Dt = 38,4	9,11	8,25	3,65	0,75	6,0	0,45	6,90	1,9
Dawka koagulantu [g/m ³ Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O]	Stopień wykorzystania glinu [%]	Barwa [%]	Fenol [%]	Mętność [%]	Utlenialność [%]			
0,0625xDt = 2,4	21,05	14,52	0,51	35,14	8,0			
0,125xDt = 4,8	35,90	30,60	2,04	37,84	14,0			
0,25xDt = 9,6	48,72	51,42	2,04	47,03	20,2			
0,5xDt = 19,2	87,10	64,45	4,58	54,05	25,5			
0,75xDt = 28,7	90,94	66,15	5,85	59,46	27,5			
Dt = 38,4	95,06	72,07	7,12	59,46	29,5			

Tabela 19 b. Efekty koagulacji objętościowej roztworu modelowego o $B_0 = 90 \text{ g Pt/m}^3$

Dawka koagulantu [g/m ³ Al ₂ (SO ₄) ₃ *18H ₂ O]	Dawka koagulantu [gAl/m ³]	Barwa [gPt/m ³]	Fenol [g/m ³]	Mętność [g/m ³]	Utlenialność gO ₂ /m ³	Glin [gAl/m ³]	pH	Zasadowość [val/m ³]
Woda surowa	0,00	89,73	4,28	4,55	12,0	0	7,71	2,6
0,0625xDt = 4,2	0,34	70,40	3,95	3,55	9,2	0,2	7,3	2,0
0,125xDt = 8,3	0,67	64,12	3,80	2,75	8,6	0,31	7,25	1,9
0,25xDt = 16,6	1,34	45,25	3,85	1,85	8,0	0,65	7,25	1,9
0,5xDt = 33,2	2,69	40,11	3,81	1,28	7,5	0,35	6,95	1,8
0,75xDt = 49,8	4,03	35,15	3,75	1,15	7,2	0,31	6,85	1,7
Dt = 66,4	5,38	24,15	3,75	0,90	7,1	0,42	6,52	1,6
Dawka koagulantu [g/m ³ Al ₂ (SO ₄) ₃ *18H ₂ O]	Stopień wykorzystania glinu [%]	Barwa [%]	Fenol [%]	Mętność [%]	Utlenialność [%]			
0,0625xDt = 4,2	41,18	21,54	7,71	21,98	8,0			
0,125xDt = 8,3	53,73	28,54	11,21	39,56	14,0			
0,25xDt = 16,6	51,49	49,57	10,05	59,34	20,0			
0,5xDt = 33,2	86,90	55,30	10,98	71,87	25,0			
0,75xDt = 49,8	92,31	60,83	12,38	74,73	28,0			
Dt = 66,4	92,22	73,09	12,38	80,22	29,0			

Tabela 19 c. Efekty koagulacji objętościowej roztworu modelowego o $B_0 = 120 \text{ g Pt/m}^3$

Dawka koagulantu [g/m ³ Al ₂ (SO ₄) ₃ *18H ₂ O]	Dawka koagulantu [gAl/m ³]	Barwa [gPt/m ³]	Fenol [g/m ³]	Mętność [g/m ³]	Utlenialność gO ₂ /m ³	Glin [gAl/m ³]	pH	Zasadowość [val/m ³]
Woda surowa	0,00	121,38	4,41	5,15	15,0	0,00	7,62	2,6
0,0625xDt = 4,8	0,39	80,15	3,95	4,25	12,5	0,25	7,20	2,0
0,125xDt = 9,6	0,78	65,25	3,95	4,00	11,8	0,35	7,15	1,8
0,25xDt = 19,2	1,56	58,65	3,80	2,55	11,5	0,60	6,82	1,8
0,5xDt = 38,35	3,11	42,55	3,85	1,25	10,0	0,31	6,70	1,7
0,75xDt = 57,50	4,66	40,5	3,81	1,20	9,7	0,35	6,65	1,7
Dt = 76,7	6,21	35,5	3,75	1,25	9,5	0,40	6,45	1,5
Dawka koagulantu [g/m ³ Al ₂ (SO ₄) ₃ *18H ₂ O]	Stopień wykorzystania glinu [%]	Barwa [%]	Fenol [%]	Mętność [%]	Utlenialność [%]			
0,0625xDt = 4,8	35,90	33,97	10,43	17,48	16,7			
0,125xDt = 9,6	55,13	46,24	10,43	22,33	21,3			
0,25xDt = 19,2	61,54	51,68	13,83	50,49	23,3			
0,5xDt = 38,35	90,00	64,94	12,70	75,73	33,3			
0,75xDt = 57,50	92,50	66,63	13,61	76,70	35,3			
Dt = 76,7	93,56	70,75	14,97	75,73	36,7			

Tabela 20. Efekty koagulacji objętościowej naturalnej wody podziemnej o $B_0 = 610 \text{ g Pt/m}^3$

Dawka koagulantu [g/m ³ Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O]	Dawka koagulantu [g Al/m ³]	Barwa [gPt/m ³]	Mętność [g/m ³]	Mangan [g Mn/m ³]	Żelazo ogólne [g Fe/m ³]	Glin [g Al/m ³]	pH	Zasadowość [val/m ³]	Utlenialność g O ₂ /m ³	UV 254 	OWO [gC/m ³]
Woda surowa	0,00	59,56	1,20	0,05	0,40	0,00	7,2	5,6	9,5	1,20	10,19
0,125xDt = 6,8	0,55	36,75	0,85	0,02	0,15	0,48	7,0	5,5	7,3	1,10	8,36
0,25xDt = 13,5	1,10	30,03	0,60	0,01	0,10	0,40	6,8	5,4	6,3	1,00	7,96
0,5xDt = 27,1	2,20	24,55	0,60	0	0,09	0,30	6,6	5,2	5,9	0,90	7,27
Dt = 54,2	4,40	24,10	0,50	0	0,06	0,25	6,5	5,1	5,5	0,87	7,16
1,5xDt = 81,3	6,60	23,50	0,50	0	0,05	0,22	6,4	4,8	4,9	0,78	7,23
2xDt = 108,4	8,80	23,05	0,25	0	0,05	0,12	6,2	4,5	3,9	0,67	6,85
Skuteczność procesu, [%]											
Dawka koagulantu [g/m ³ Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O]	Stopień wykorzystania glinu [%]	Barwa [%]	Mętność [%]	Mangan [%]	Żelazo ogólne [%]	Utlenialność [%]	UV 254 [%]	OWO [%]			
0,125Dt = 6,8	12,70	38,3	29,2	60	62,5	23,2	8,3	18,0			
0,25Dt = 13,5	63,60	49,6	50,0	80	75,0	33,7	16,7	21,9			
0,5xDt = 27,1	86,40	58,8	50,0	100	77,5	37,9	25,0	28,7			
Dt = 54,2	94,30	59,5	58,3	100	85,0	42,1	27,5	29,7			
1,5xDt = 81,3	96,70	60,5	58,3	100	87,5	48,4	35,0	29,0			
2xDt = 108,4	98,60	61,3	79,2	100	87,5	58,9	44,2	32,8			

Tabela 21. Efekty koagulacji kontaktowej w złożu sorpcyjnym dawką siarczanu glinu
 $D_k = 19,2 \text{ g/m}^3$, roztworu modelowego o $B_0 = 30 \text{ g Pt/m}^3$

Seria 1			Seria 2			Seria 3		
Czas	Fenol	Barwa	Czas	Fenol	Barwa	Czas	Fenol	Barwa
[h]	[g/m ³]	[g Pt/m ³]	[h]	[g/m ³]	[g Pt/m ³]	[h]	[g/m ³]	[g Pt/m ³]
1	0,10	1,50	1	0,10	1,41	1	0,10	1,70
2	0,12	1,60	2	0,11	1,25	2	0,10	1,12
3	0,07	0,66	3	0,09	1,11	3	0,09	0,92
4	0,09	0,58	4	0,09	0,91	4	0,11	0,98
5	0,11	1,20	5	0,12	1,21	5	0,12	0,78
6	0,09	1,70	6	0,07	1,13	6	0,08	1,25
7	0,08	0,90	7	0,09	0,92	7	0,09	1,01
8	0,11	1,10	8	0,12	0,85	8	0,12	1,07
9	0,09	1,54	9	0,11	0,79	9	0,15	1,50
10	0,12	0,85	10	0,12	1,14	10	0,14	0,58
11	0,13	0,91	11	0,11	1,20	11	0,15	0,72
12	0,15	1,20	12	0,16	0,96	12	0,21	0,98

Tabela 22. Efekty koagulacji kontaktowej w złożu sorpcyjnym dawką siarczanu glinu
 $D_k = 27,1 \text{ g/m}^3$, roztworu modelowego o $B_0 = 60 \text{ g Pt/m}^3$

Seria 1			Seria 2			Seria 3		
Czas	Fenol	Barwa	Czas	Fenol	Barwa	Czas	Fenol	Barwa
[h]	[g/m ³]	[g Pt/m ³]	[h]	[g/m ³]	[g Pt/m ³]	[h]	[g/m ³]	[g Pt/m ³]
1	0,10	2,50	1	0,10	1,80	1	0,10	1,90
2	0,12	2,60	2	0,06	1,70	2	0,11	2,55
3	0,07	2,70	3	0,15	2,10	3	0,08	3,15
4	0,09	2,90	4	0,09	2,60	4	0,12	3,16
5	0,11	3,90	5	0,11	3,40	5	0,11	4,20
6	0,09	3,80	6	0,09	3,90	6	0,09	3,80
7	0,08	3,50	7	0,13	4,20	7	0,08	3,30
8	0,11	4,10	8	0,12	3,80	8	0,12	4,20
9	0,09	4,20	9	0,14	4,50	9	0,15	5,50
10	0,12	5,10	10	0,16	4,60	10	0,14	6,10

Tabela 23. Efekty koagulacji kontaktowej w złożu sorpcyjnym dawką siarczanu glinu
 $D_k = 33,2 \text{ g/m}^3$, roztworu modelowego o $B_0 = 90 \text{ g Pt/m}^3$

Seria 1			Seria 2			Seria 3		
Czas	Fenol	Barwa	Czas	Fenol	Barwa	Czas	Fenol	Barwa
[h]	[g/m ³]	[g Pt/m ³]	[h]	[g/m ³]	[g Pt/m ³]	[h]	[g/m ³]	[g Pt/m ³]
1	0,10	1,98	1	0,10	2,11	1	0,10	1,75
2	0,09	2,03	2	0,11	1,95	2	0,16	2,91
3	0,05	1,80	3	0,20	3,16	3	0,21	3,11
4	0,11	4,62	4	0,08	5,07	4	0,13	4,01
5	0,08	6,20	5	0,04	5,11	5	0,08	4,92
6	0,09	4,90	6	0,07	4,52	6	0,09	4,63
7	0,06	7,40	7	0,09	6,80	7	0,05	6,18

Tabela 24. Efekty koagulacji kontaktowej w złożu sorpcyjnym dawką siarczanu glinu
 $D_k = 38,3 \text{ g/m}^3$, roztworu modelowego o $B_0 = 120 \text{ g Pt/m}^3$

Seria 1			Seria 2			Seria 3		
Czas	fenol	Barwa	Czas	Fenol	Barwa	Czas	Fenol	Barwa
[h]	[g/m ³]	[g Pt/m ³]	[h]	[g/m ³]	[g Pt/m ³]	[h]	[g/m ³]	[g Pt/m ³]
1	0,10	2,95	1	0,12	3,16	1	0,09	2,55
2	0,07	3,85	2	0,11	4,55	2	0,08	2,90
3	0,09	5,16	3	0,21	3,85	3	0,15	4,18
4	0,07	7,11	4	0,08	5,80	4	0,14	5,12
5	0,14	8,25	5	0,11	7,21	5	0,07	6,50
6	0,16	9,01	6	0,07	8,50	6	0,09	7,80

Tabela 25. Efekty koagulacji kontaktowej w złożu sorpcyjnym dawką siarczanu glinu
 $D_k = 27,1 \text{ g/m}^3$, wody podziemnej o $B_0 = 60 \text{ g Pt/m}^3$

Seria 1			Seria 2			Seria 3		
Czas	OWO	Barwa	Czas	OWO	Barwa	Czas	OWO	Barwa
[h]	[g C/m ³]	[g Pt/m ³]	[h]	[g C/m ³]	[g Pt/m ³]	[h]	[g C/m ³]	[g Pt/m ³]
1	2,80	0,26	1	2,90	0,28	1	2,80	0,25
2	3,38	0,29	2	2,65	0,35	2	3,38	0,33
3	3,60	0,33	3	2,45	0,31	3	3,60	0,31
4	2,51	0,35	4	2,51	0,32	4	2,51	0,51
5	3,16	0,29	5	3,31	0,45	5	3,16	0,52
6	2,85	0,33	6	3,59	0,58	6	2,85	0,61
7	3,71	0,51	7	3,78	0,61	7	3,71	0,5
8	2,61	0,46	8	2,91	0,38	8	2,61	0,45

Tabela 26. Efekty koagulacji roztworu modelowego, w warstwie osadu zawieszonego, w fazie dochodzenia do stanu ustalonego

Czas pracy złoża t [h]	Barwa [g Pt/m ³]	Fenol [g/m ³]	Glin [g Al/m ³]	pH -	Zasadowość [val/m ³]
0	120,40	4,04	0	7,50	2,9
1	81,12	3,95	0,62	6,73	2,1
2	79,21	3,88	-	6,66	2,3
3	74,11	3,85	0,68	6,57	2,3
4	69,41	3,75	-	6,61	2,2
5	63,10	3,76	0,61	6,68	2,2
6	56,33	3,65	-	6,72	2,4
7	47,81	3,62	0,65	6,65	2,1
8	36,51	3,50	-	6,75	2,1
9	24,30	3,51	0,71	6,78	2,4
10	20,94	3,52	-	6,73	2,3
11	19,80	3,50	0,69	6,75	2,2
12	19,50	3,43	-	6,69	2,3
13	19,11	3,45	0,65	6,75	2,1
14	19,16	3,41	-	6,72	2,1
15	19,52	3,40	0,62	6,75	2,2
16	19,80	3,29	-	6,74	2,1
17	19,35	3,25	0,68	6,72	2,1
18	19,51	3,25	-	6,80	2,2

Tabela 27. Adsorpcja roztworu modelowego o $B_0 = 2 \text{ g Pt/m}^3$, w warstwie osadu zawieszonego, bez prowadzenia procesu koagulacji

Czas pracy złoża t [h]	Fenol [g/m ³]	Glin [g Al/m ³]	pH -	Zasadowość [val/m ³]
0	4,15	0	7,60	2,8
1	3,11	0,31	7,45	2,5
2	3,01	-	7,40	2,5
3	2,98	0,29	7,35	2,5
4	3,05	-	7,40	2,6
5	3,11	0,33	7,41	2,5
6	3,12	-	7,42	2,5
7	3,07	0,3	7,35	2,6
8	3,20	-	7,33	2,5
9	3,15	0,25	7,35	2,5
10	3,15	-	7,40	2,5
11	3,11	0,28	7,45	2,5
12	3,10	-	7,40	2,5

Tabela 28. Wartości gradientów prędkości i odpowiadające im wartości naprężeń stycznych dla osadów pokoagulacyjnych o różnym uwodnieniu

		Rodzaj osadu									
		O ₀ 30	O ₀ 60	O ₀ WN	O ₀ 90	O ₀ 120	O _K 30	O _K 60	O _K WN	O _K 90	O _K 120
		Uwodnienie u [%]									
		99,998	99,997	99,997	99,996	99,996	99,992	99,963	99,975	99,975	99,98
Pozycja rheotestu	Gradient prędkości G dv/dr [1/s]	Naprężenia styczne τ [N/m ²]									
12a	1312	1,36	1,62	2,87	3,33	3,58	3,92	4,65	5,00	5,70	6,27
11a	729	0,91	1,01	2,20	2,42	2,54	2,62	3,12	3,41	4,05	4,55
12b	656	0,71	0,95	2,00	2,31	2,47	2,48	2,89	3,17	3,80	4,30
10a	437	0,52	0,67	1,71	1,90	2,05	2,00	2,38	2,54	3,17	3,60
11b	364	0,47	0,59	1,62	1,85	1,93	1,85	2,06	2,38	3,00	3,49
9a	243	0,00	0,00	1,43	1,27	1,58	1,74	1,90	2,20	2,54	3,17
10b	218			1,27	0,95	1,42	1,58	1,74	1,90	2,20	2,85
8a	145			0,95	0,63	1,27	1,42	1,59	1,74	1,90	2,54
9b	121			0,63	0,32	0,95	1,26	1,43	1,59	1,74	2,20
8b	81			0,32	0,00	0,63	0,95	1,27	1,43	1,59	1,90
7a	72,9			0,00		0,32	0,63	0,95	1,10	1,27	1,59
6a	48,6					0,00	0,32	0,63	0,79	0,95	1,27
7b	40,5						0,00	0,32	0,47	0,63	0,95
5a	27							0,00	0,00	0,32	0,63
6b	24									0,00	0,32
4a	16,2										0,00
5b	13,5										
3a	9										
4b	8,1										
2a	5,4										
3b	4,5										
1a	3										
2b	2,7										
1b	1,5										
		Lepkość dynamiczna [Ns/m ²]									
		0,96 · 10 ⁻³	1,08 · 10 ⁻³	1,35 · 10 ⁻³	1,62 · 10 ⁻³	1,74 · 10 ⁻³	2,15 · 10 ⁻³	2,59 · 10 ⁻³	2,74 · 10 ⁻³	2,86 · 10 ⁻³	2,95 · 10 ⁻³

przyjęte oznaczenia:

O₀30 - osad po koagulacji w złożu sorpcyjnym roztworu modelowego o barwie początkowej B₀ = 30 gPt/m³

O₀WN - osad po koagulacji w złożu sorpcyjnym naturalnej wody podziemnej

Tabela 29. Porównanie skuteczności usuwania barwy w sekwencji procesów: koagulacji w osadzie zawieszonym, filtracji przez piasek, adsorpcji na węglu z koagulacją w złożu sorpcyjnym

Czas pracy	Barwa po koagulacji w osadzie zawieszonym	Skuteczność procesu	Barwa po koagulacji w osadzie zawieszonym, filtracji przez piasek i adsorpcji na węglu	Skuteczność procesu	Barwa po koagulacji w złożu sorpcyjnym	Skuteczność procesu
t, [h]	B ₀ , [gPt/m ³]	[%]	B ₀ , [gPt/m ³]	[%]	B ₀ , [gPt/m ³]	[%]
0	29,13	-	29,13	-	29,13	-
1	21,54	26,06	0,76	97,39	1,50	94,85
2	20,16	30,79	1,20	95,88	1,60	94,51
3	21,15	27,39	0,95	96,74	0,66	97,73
4	18,51	36,46	1,5	94,85	0,58	98,01
5	19,70	32,37	2,1	92,79	1,20	95,88
6	17,50	39,92	1,8	93,82	1,70	94,16
7	18,54	36,35	1,4	95,19	0,90	96,91
8	19,32	33,68	1,11	96,19	1,10	96,22
9	19,16	34,23	0,9	96,91	1,54	94,71
10	20,15	30,83	1,2	95,88	0,85	97,08
11	18,15	37,69	1,7	94,16	0,91	96,88
12	18,20	37,52	1,8	93,82	1,20	95,88

Tabela 30. Porównanie skuteczności usuwania fenolu w sekwencji procesów: koagulacji w osadzie zawieszonym, filtracji przez piasek, adsorpcji na węglu z koagulacją w złożu sorpcyjnym

Czas pracy	Stężenie fenolu po koagulacji w osadzie zawieszonym	Skuteczność procesu	Stężenie fenolu po koagulacji w osadzie zawieszonym, filtracji przez piasek i adsorpcji na węglu	Skuteczność procesu	Stężenie fenolu po koagulacji w złożu sorpcyjnym	Skuteczność procesu
t, [h]	C ₀ , [g/m ³]	[%]		[%]	C ₀ , [g/m ³]	[%]
0	3,85	-	3,85	-	3,85	-
1	3,11	19,27	0,14	96,36	0,1	97,40
2	2,95	23,44	0,11	97,14	0,12	96,88
3	2,65	31,25	0,09	97,66	0,07	98,18
4	3,11	19,27	0,18	95,32	0,09	97,66
5	2,91	24,48	0,08	97,92	0,09	97,66
6	3,01	21,88	0,07	98,18	0,09	97,66
7	3,10	19,53	0,12	96,88	0,08	97,92
8	2,85	26,04	0,15	96,10	0,11	97,14
9	2,91	24,48	0,08	97,92	0,09	97,66
10	2,95	23,44	0,09	97,66	0,12	96,88
11	2,75	28,65	0,1	97,40	0,13	96,62
12	3,02	21,61	0,12	96,88	0,16	95,84

Tabela 31. Efektywność koagulacji kontaktowej w warstwie węgla aktywnego przy okresowym dawkowaniu koagulantu, $V_f = 5,5 \text{ m/h}$, $D_k = 19,15 \text{ g/m}^3$

Czas pracy złoża t [h]	Substancje humusowe [g/m ³]	Barwa [gPt/m ³]	Fenol [g/m ³]	Glin [gAl/m ³]	pH	Zasadowość [val/m ³]
0	5,12	30,48	4,1	0,01	7,71	2,8
Z KOAGULACJĄ						
1	0,29	1,93	0,04	0,01	7,50	2,4
2	0,22	1,36	0,05	-	7,51	2,5
3	0,16	0,94	0,08	0,02	7,42	2,5
4	0,10	0,55	0,12	-	7,52	2,5
BEZ KOAGULACJI						
5	0,92	5,40	0,03	0,02	7,50	2,5
6	1,04	6,17	0,05	-	7,55	2,5
Z KOAGULACJĄ						
7	0,28	1,75	0,03	0,02	7,50	2,4
8	0,21	1,35	0,07	-	7,60	2,5
9	0,19	1,29	0,03	0,03	7,50	2,5
BEZ KOAGULACJI						
10	0,34	1,88	0,02	0,02	7,60	2,6
11	0,41	2,32	0,04	-	7,61	2,6
12	0,47	2,80	0,05	0,01	7,63	2,5
13	0,51	2,94	0,05	-	7,62	2,5
14	0,61	3,62	0,08	0	7,58	2,5
15	0,67	3,95	0,10	-	7,53	2,5
16	0,75	4,39	0,11	0	7,62	2,5
17	0,81	4,82	0,08	-	7,68	2,5
18	0,88	5,23	0,04	0	7,51	2,5
19	0,90	5,35	0,04	-	7,48	2,5
Z KOAGULACJĄ						
20	0,29	1,66	0,06	0,02	7,30	2,5
21	0,17	1,02	0,05	-	7,35	2,5
22	0,12	0,75	0,04	0,03	7,50	2,6
23	0,08	0,43	0,04	-	7,55	2,6
24	0,04	0,27	0,07	0,01	7,45	2,5

Tabela 32. Efektywność koagulacji kontaktowej w warstwie węgla aktywnego przy okresowym dawkowaniu koagulantu, $V_f = 7,1 \text{ m/h}$, $D_k = 19,15 \text{ g/m}^3$

Czas pracy złoża t [h]	Substancje humusowe [g/m ³]	Barwa [gPt/m ³]	Fenol [g/m ³]	Glin [gAl/m ³]	pH	Zasadowość [val/m ³]
0	5,01	29,7	4,10	0,01	7,79	2,8
Z KOAGULACJĄ						
1	0,45	2,40	0,08	0,03	7,51	2,4
2	0,38	2,05	0,11	-	7,64	2,6
BEZ KOAGULACJI						
3	0,51	3,18	0,05	0	7,52	2,5
4	0,98	5,49	0,07	-	7,54	2,5
5	1,27	7,56	0,12	0	7,55	2,6
6	1,47	8,80	0,10	-	7,42	2,5
Z KOAGULACJĄ						
7	0,18	0,96	0,09	0,04	7,32	2,5
8	0,18	1,02	0,06	-	7,38	2,5
BEZ KOAGULACJI						
9	1,16	6,86	0,10	0,01	7,51	2,6
Z KOAGULACJĄ						
10	0,76	4,52	0,05	0,02	7,53	2,5
11	0,43	2,51	0,04	-	7,35	2,6
12	0,26	1,45	0,09	0,05	7,48	2,6
BEZ KOAGULACJI						
13	1,07	6,42	0,11	0	7,55	2,7
Z KOAGULACJĄ						
14	0,40	2,42	0,05	0,01	7,42	2,5
15	0,39	2,44	0,04	-	7,44	2,5
BEZ KOAGULACJI						
16	1,01	6,49	0,08	0	7,55	2,5
17	1,43	8,44	0,06	-	7,55	2,5
Z KOAGULACJĄ						
18	0,42	2,54	0,15	0,02	7,44	2,6
19	0,35	2,36	0,09	-	7,35	2,5
20	0,18	1,98	0,09	0,03	7,47	2,5
21	0,22	1,29	0,06	-	7,32	2,5
22	0,17	1,08	0,09	0,03	7,41	2,5
BEZ KOAGULACJI						
23	0,77	4,63	0,02	0,03	7,49	2,6
24	1,05	6,55	0,05	-	7,48	2,6

Tabela 33. Efektywność koagulacji kontaktowej w warstwie węgla aktywnego przy okresowym dawkowaniu koagulantu, $V_f = 9,1 \text{ m/h}$, $D_k = 19,15 \text{ g/m}^3$

Czas pracy złoża t [h]	Substancje humusowe [g/m ³]	Barwa [gPt/m ³]	Fenol [g/m ³]	Glin [gAl/m ³]	pH	Zasadowość [val/m ³]
0	5,14	30,65	4,1	0	7,7	2,8
Z KOAGULACJĄ						
1	0,75	4,4	0,12	0,02	7,49	2,5
2	0,7	4,12	0,09	-	7,52	2,6
BEZ KOAGULACJI						
3	2,27	13,57	0,11	0	7,62	2,6
Z KOAGULACJĄ						
4	1,15	6,82	0,19	0,04	7,31	2,5
5	1,00	6,53	0,15	-	7,22	2,3
6	0,89	5,35	0,07	0,05	7,21	2,3
7	0,95	5,99	0,09	-	7,30	2,4
8	1,08	6,48	0,11	0,03	7,44	2,4
BEZ KOAGULACJI						
9	1,15	6,99	0,12	0,01	7,32	2,4
Z KOAGULACJĄ						
10	0,82	5,23	0,09	0,03	7,29	2,4
11	0,66	4,78	0,12	-	7,25	2,4
12	0,58	4,02	0,16	0,04	7,31	2,4
BEZ KOAGULACJI						
13	2,52	15,44	0,13	0,03	7,32	2,4
Z KOAGULACJĄ						
14	1,37	8,41	0,11	0,03	7,29	2,4
15	1,18	7,03	0,13	-	7,25	2,4
16	0,82	5,18	0,07	0,05	7,37	2,5
17	0,81	5,22	0,10	-	7,39	2,5
BEZ KOAGULACJI						
18	1,28	7,67	0,08	0,01	7,4	2,5
19	2,86	16,96	0,11	-	7,41	2,6
20	2,83	16,95	0,07	0,01	7,51	2,6
Z KOAGULACJĄ						
21	2,31	13,43	0,07	0,04	7,32	2,4
22	0,95	7,98	0,09	-	7,28	2,4
23	1,07	6,45	0,11	0,04	7,31	2,3
24	0,90	5,41	0,07	-	7,35	2,3

Tabela 34. Porównanie skuteczności usuwania związków organicznych, mierzonych jako stężenie OWO z wody podziemnej, w różnych procesach jednostkowych i sekwencji tych procesów

Początkowe stężenie OWO $C_0, [g\ C/m^3]$	Stężenie OWO po koagulacji objętościowej z $D_k = 27,1\ g/m^3$ $C_0, [g\ C/m^3]$	Skuteczność procesu koagulacji [%]	Dawka węgla [g/dm ³]	Stężenie OWO po koagulacji objętościowej i adsorpcji $C_0, [g\ C/m^3]$	Skuteczność procesu adsorpcji [%]	Całkowita skuteczność obu procesów [%]
10,19	7,27	28,66	2	5,45	25,03	46,52
10,19	7,27	28,66	4	5,10	29,85	49,95
10,19	7,27	28,66	8	4,45	38,79	56,33
10,19	7,27	28,66	16	4,45	38,79	56,33

Tabela 35. Porównanie skuteczności usuwania barwy z wody podziemnej, w różnych procesach jednostkowych i sekwencji tych procesów

Barwa początkowa $B_0, [g\ Pt/m^3]$	Barwa po koagulacji objętościowej z $D_k = 27,1\ g/m^3$ $B_0, [g\ Pt/m^3]$	Skuteczność procesu koagulacji [%]	Dawka węgla [g/dm ³]	Barwa po koagulacji objętościowej i adsorpcji $B_0, [g\ Pt/m^3]$	Skuteczność procesu adsorpcji [%]	Całkowita skuteczność obu procesów [%]
59,56	24,55	58,78	2	16,98	30,90	71,49
59,56	24,55	58,78	4	12,89	47,59	78,36
59,56	24,55	58,78	8	12,10	50,82	79,68
59,56	24,55	58,78	16	12,50	49,18	79,01

Tabela 36. Porównanie skuteczności usuwania związków organicznych, mierzonych jako UV 254, z wody podziemnej, w różnych procesach jednostkowych i sekwencji tych procesów

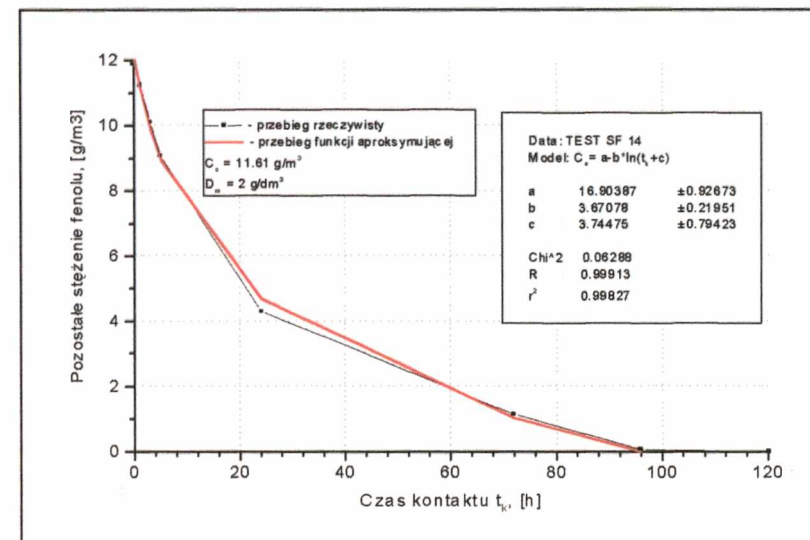
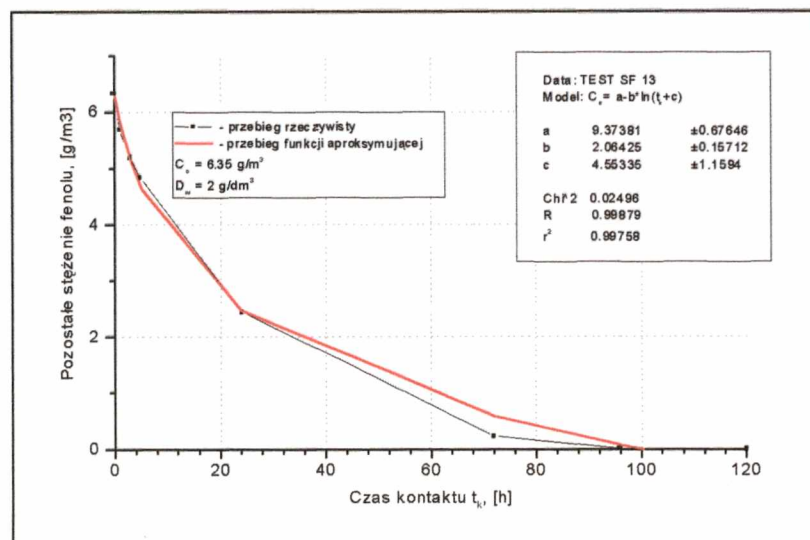
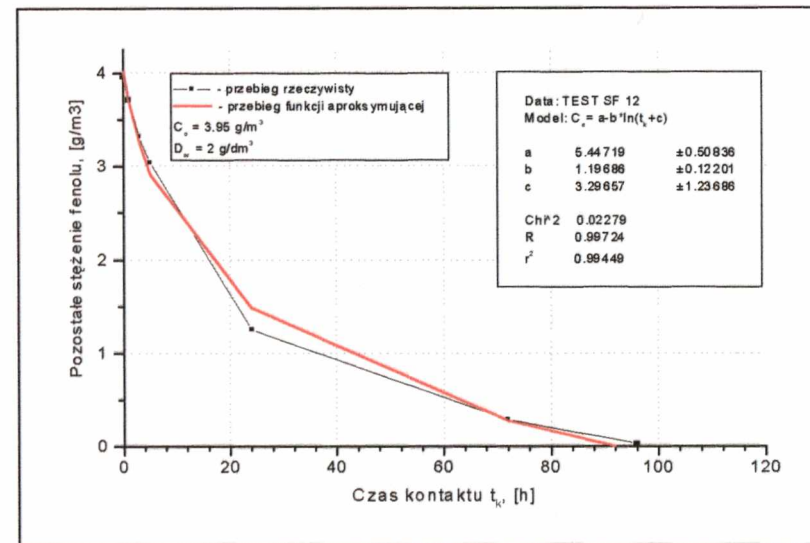
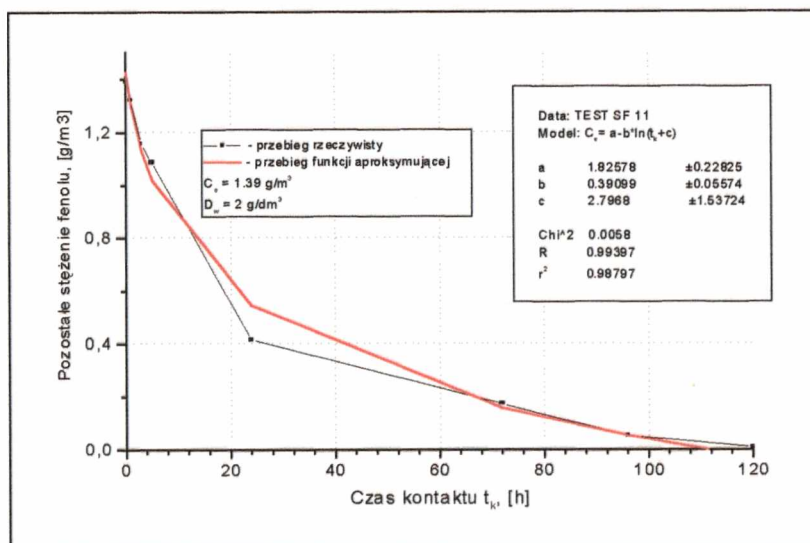
Początkowe UV 254	UV 254 po koagulacji objętościowej z $D_k = 27,1 \text{ g/m}^3$	Skuteczność procesu koagulacji	Dawka węgla	UV 254 po koagulacji objętościowej i adsorpcji	Skuteczność procesu adsorpcji	Całkowita skuteczność obu procesów
[$\frac{\text{mg}}{\text{l}}$]	[$\frac{\text{mg}}{\text{l}}$]	[%]	[$\frac{\text{g}}{\text{dm}^3}$]	[$\frac{\text{mg}}{\text{l}}$]	[%]	[%]
1,20	0,90	25,00	2	0,56	37,78	53,33
1,20	0,90	25,00	4	0,42	53,33	65,00
1,20	0,90	25,00	8	0,37	58,89	69,17
1,20	0,90	25,00	16	0,35	61,11	70,83

Tabela 37. Porównanie skuteczności oczyszczania wody naturalnej w procesach: filtracji w złożu sorpcyjnym i koagulacji w złożu sorpcyjnym z ciągłym i okresowym dawkowaniem koagulantu

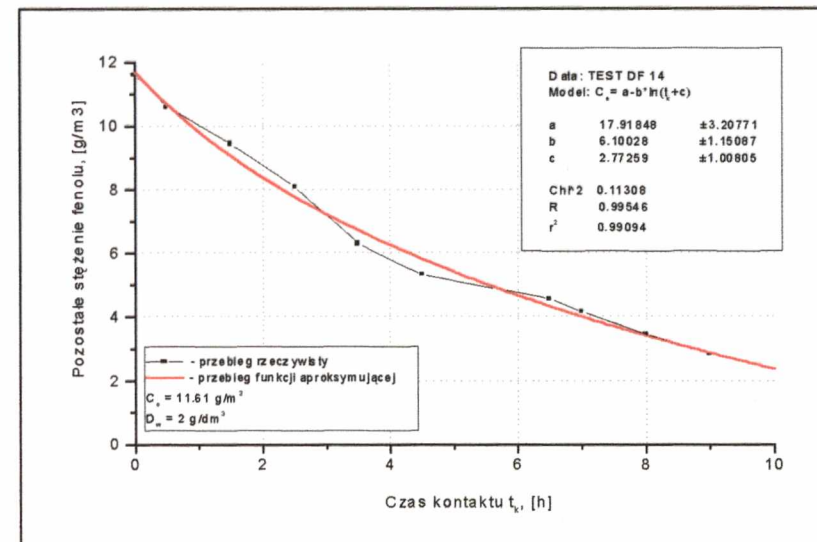
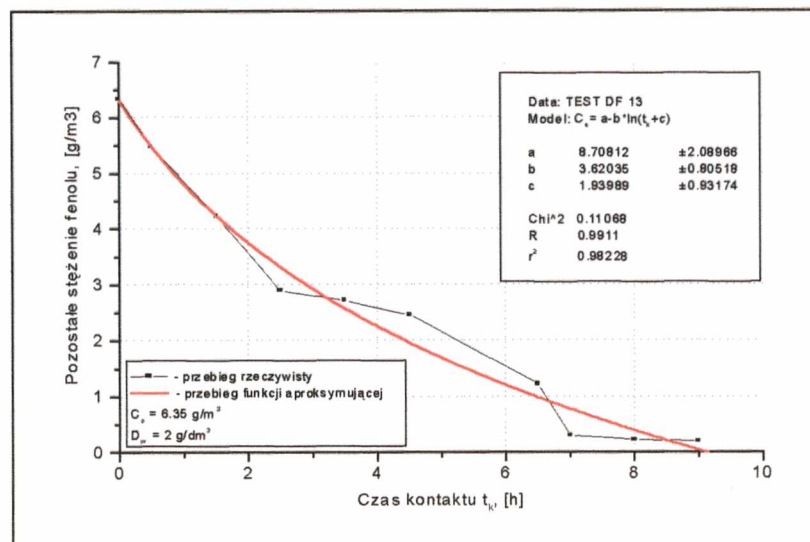
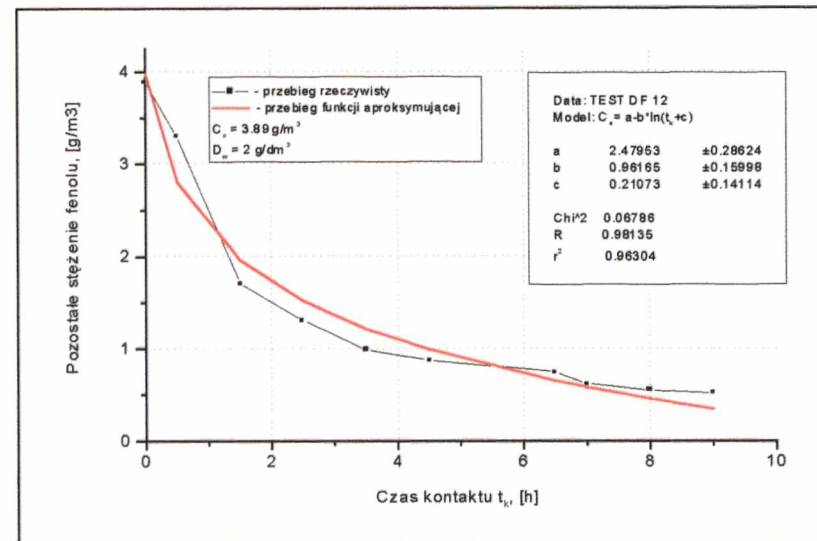
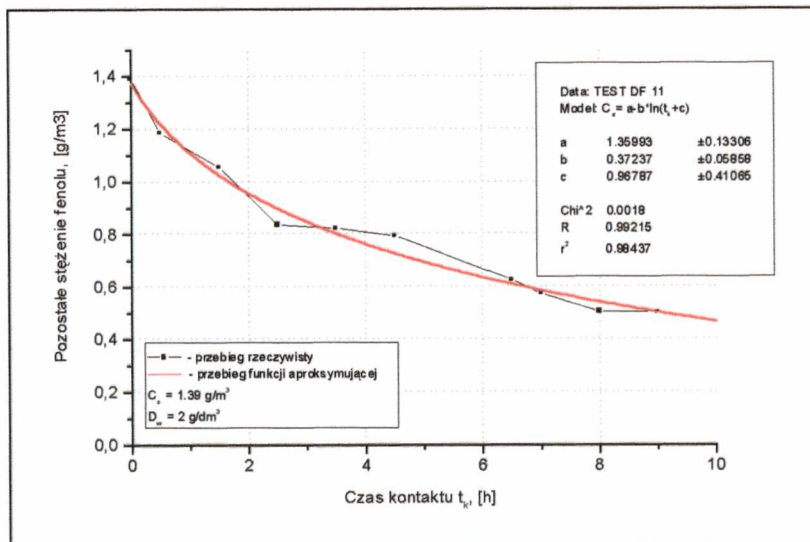
Czas pracy złoża t [h]	Barwa			Mętność		
	B_0 , [gPt/m ³]			M_0 , [g/m ³]		
	Ciągła koagulacja	Dawkowanie przez 30 minut	Bez koagulacji	Ciągła koagulacja	Dawkowanie przez 30 minut	Bez koagulacji
0	60,00	60,00	60,00	1,20	1,20	1,20
1	0,33	1,31	1,91	0,13	0,17	0,23
2	0,35	1,36	2,02	0,12	0,17	0,24
3	0,38	1,38	2,03	0,12	0,21	0,26
4	0,40	1,51	2,51	0,12	0,24	0,27
5	0,46	1,50	2,65	0,13	0,24	0,29
6	0,50	1,51	2,86	0,14	0,28	0,32
7	0,54	1,56	2,94	0,14	0,30	0,36
8	0,60	1,74	3,00	0,15	0,32	0,42

Czas pracy złoża t [h]	Utlenialność		
	U_0 , [gO ₂ /m ³]		
	Ciągła koagulacja	Dawkowanie przez 30 minut	Bez koagulacji
0	9,5	9,5	9,5
1	0,8	1,1	1,2
2	0,9	1,1	1,2
3	1,1	1,2	1,3
4	1,1	1,3	1,4
5	1,2	1,3	1,6
6	1,3	1,4	1,9
7	1,3	1,4	1,9
8	1,4	1,4	2,0

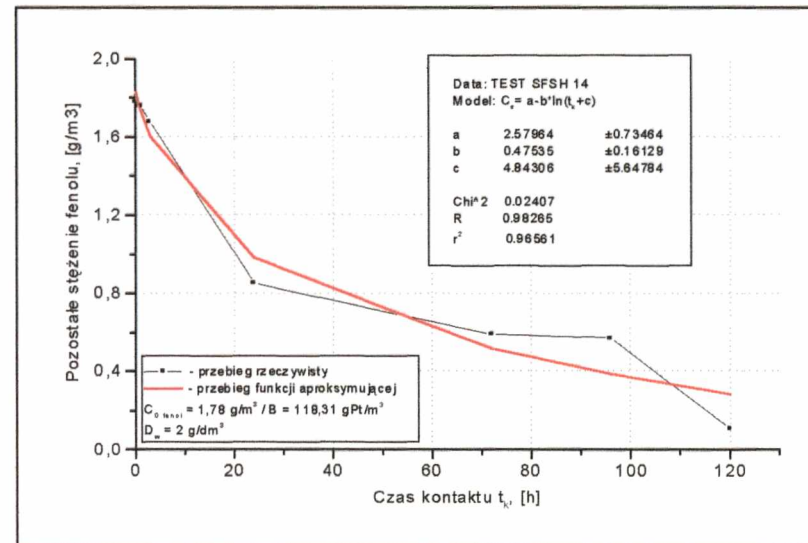
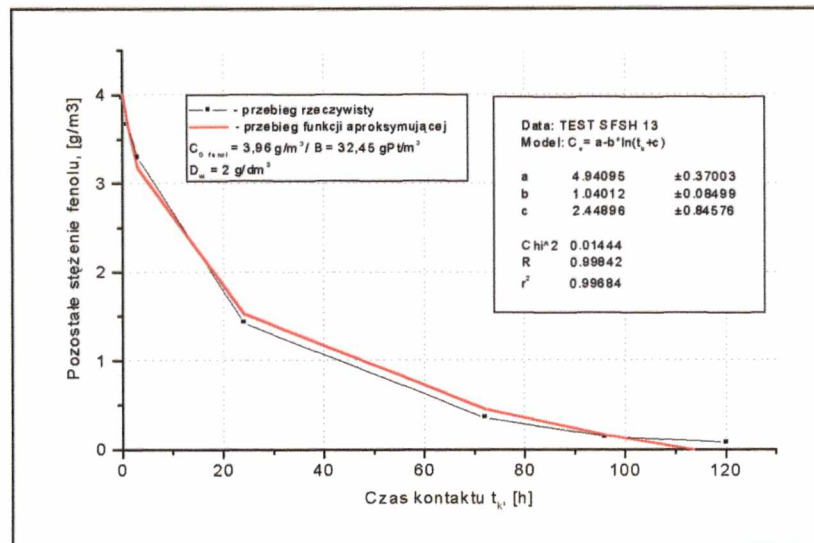
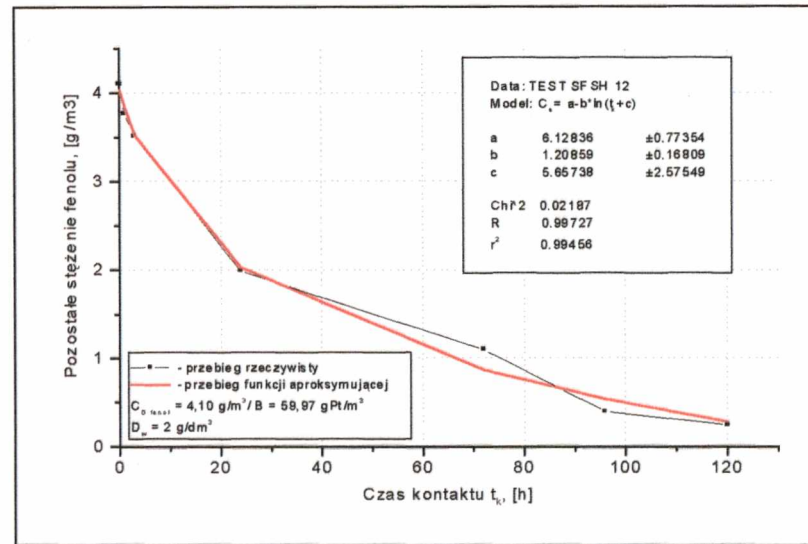
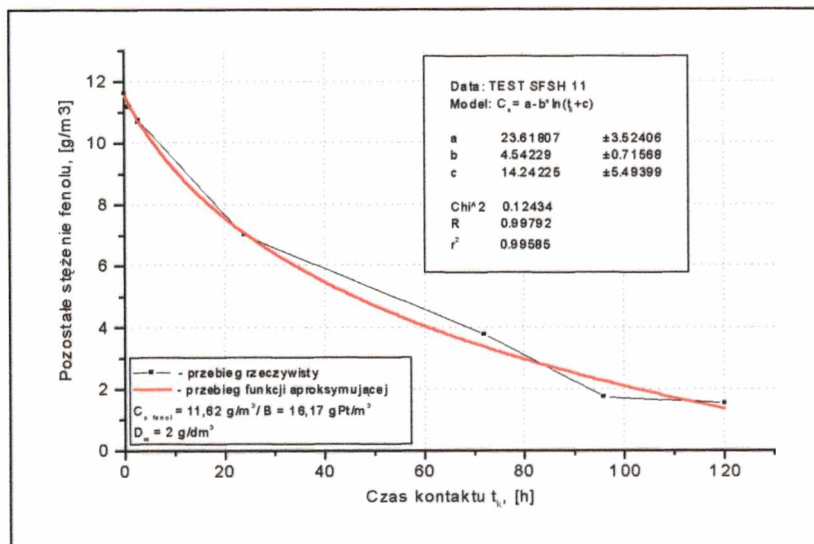
Rysunek 1. Krzywe kinetyczne sorpcji fenolu, różne stężenia początkowe adsorbatu, stała dawka adsorbentu, testy porcjowe - bez mieszania zawartości reaktora. Wyznaczenie parametrów funkcji aproksymujących dane doświadczalne



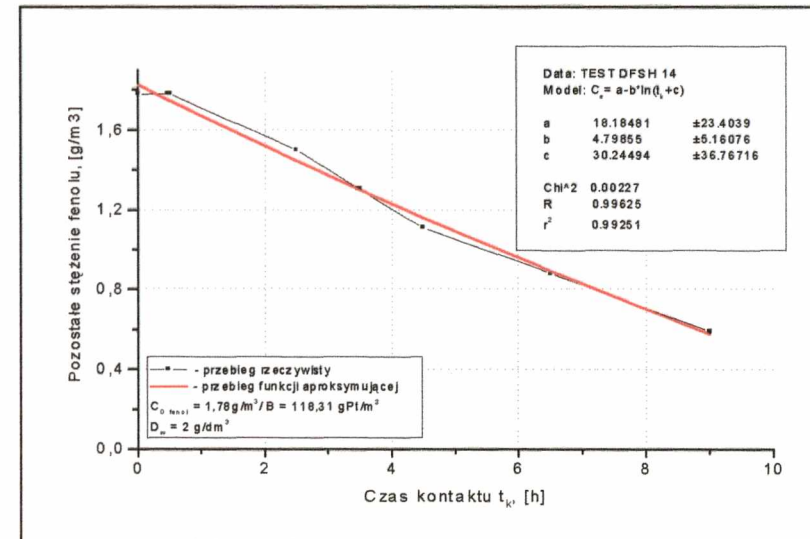
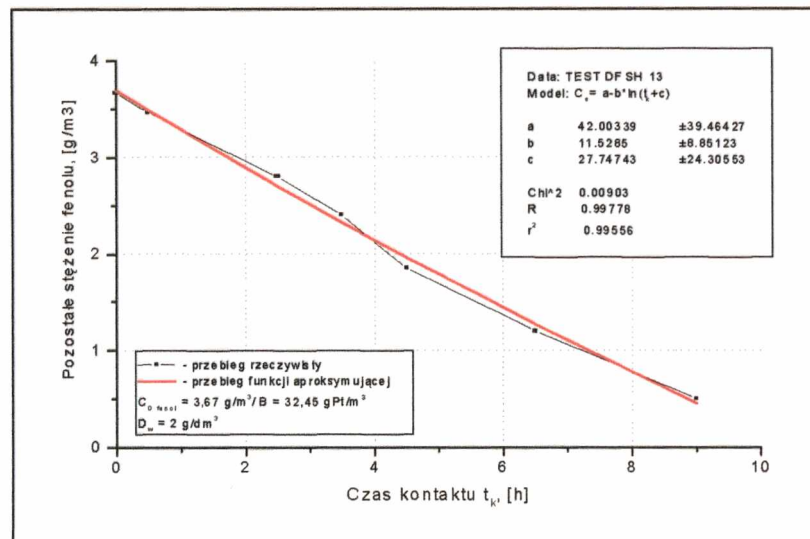
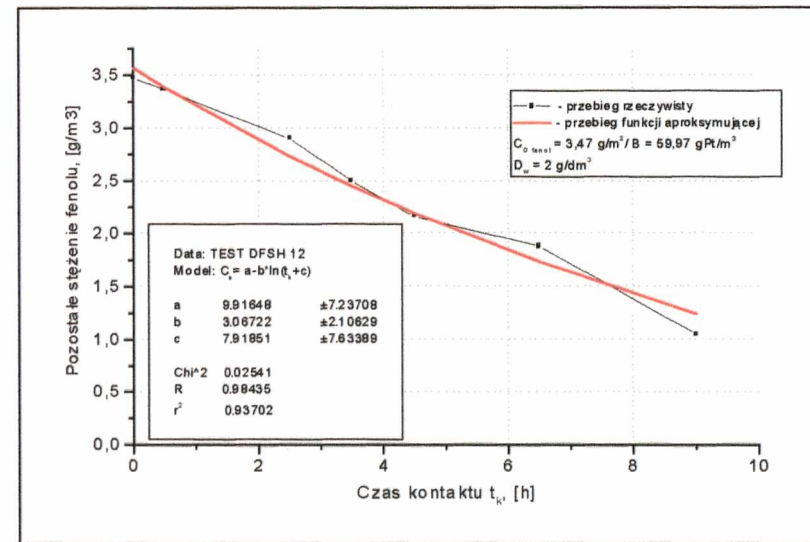
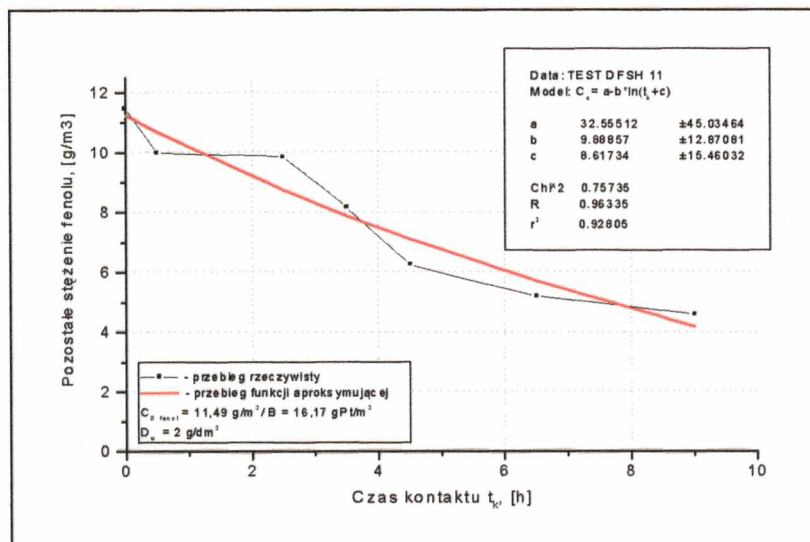
Rysunek 2. Krzywe kinetyczne sorpcji fenolu, różne stężenia początkowe adsorbentu, stała dawka adsorbentu, testy porcjowe - mieszanie zawartości reaktora. Wyznaczenie parametrów funkcji aproksymujących dane doświadczalne



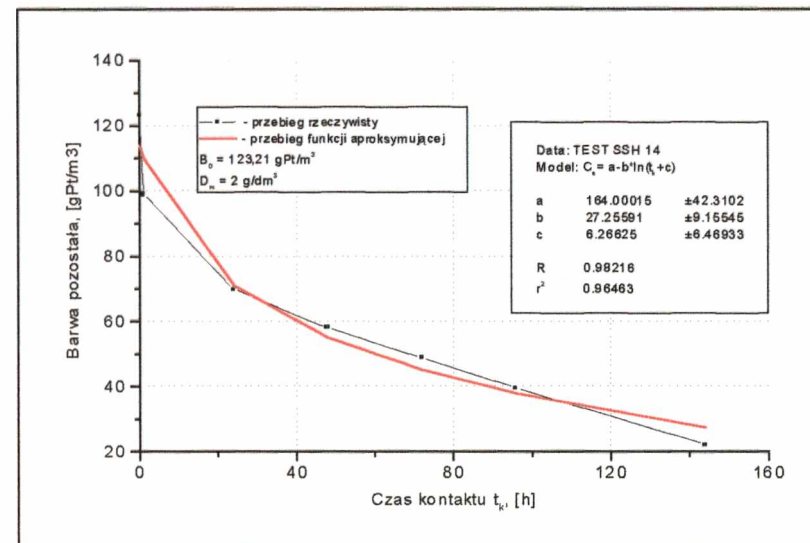
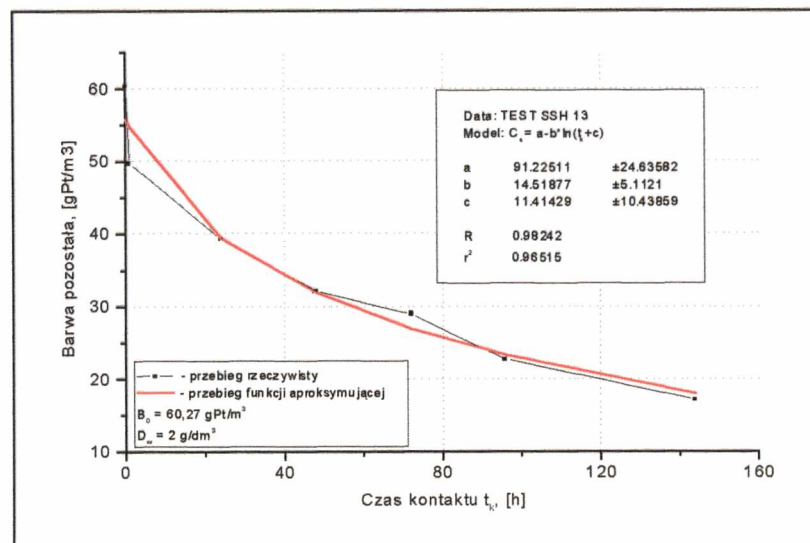
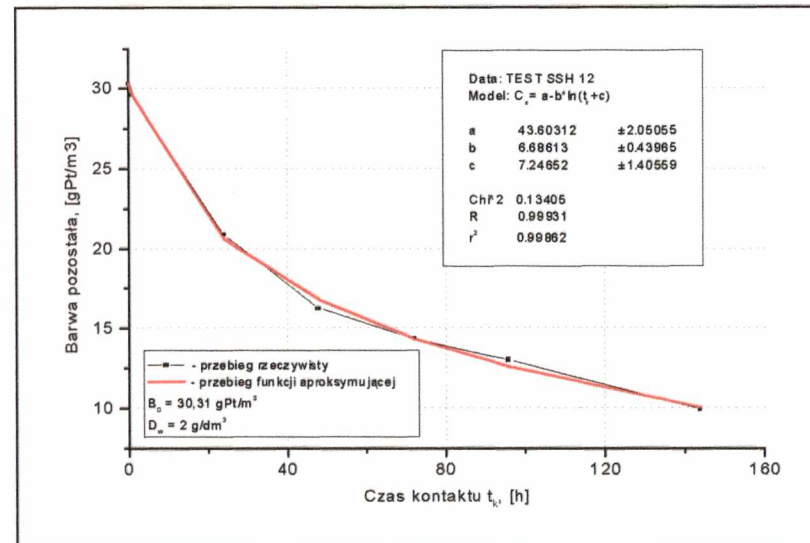
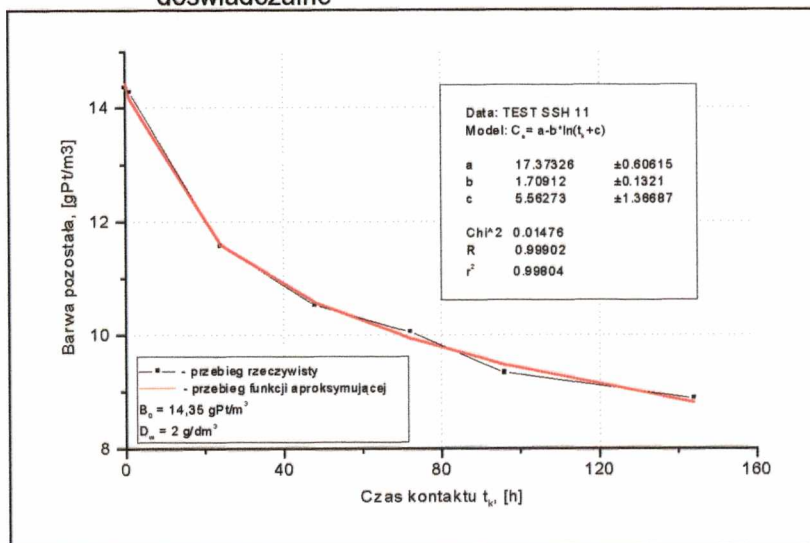
Rysunek 3. Krzywe kinetyczne sorpcji fenolu w obecności substancji humusowych, różne początkowe stężenia adsorbentu, stała dawka adsorbentu, testy porcjowe - bez mieszania zawartości reaktora. Wyznaczenie parametrów funkcji aproksymujących dane doświadczalne



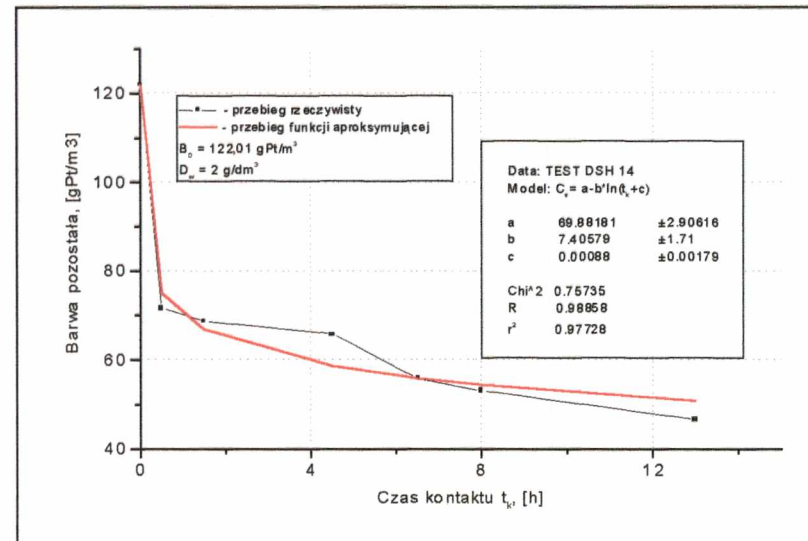
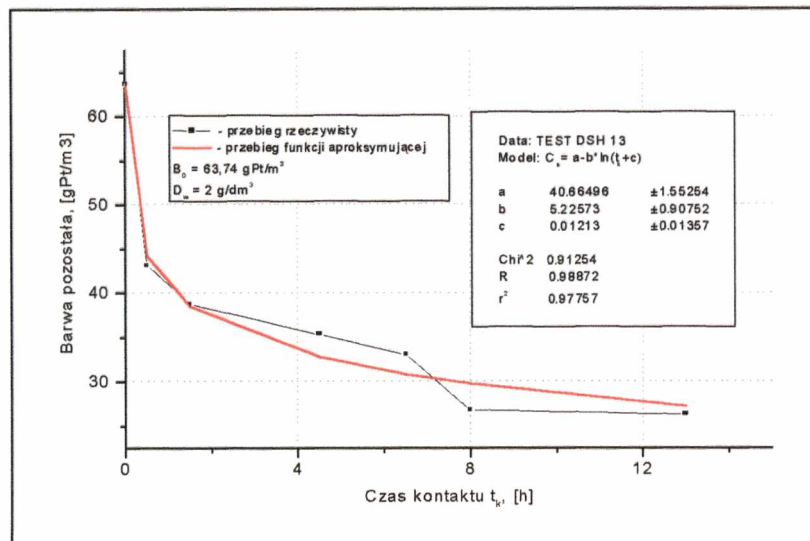
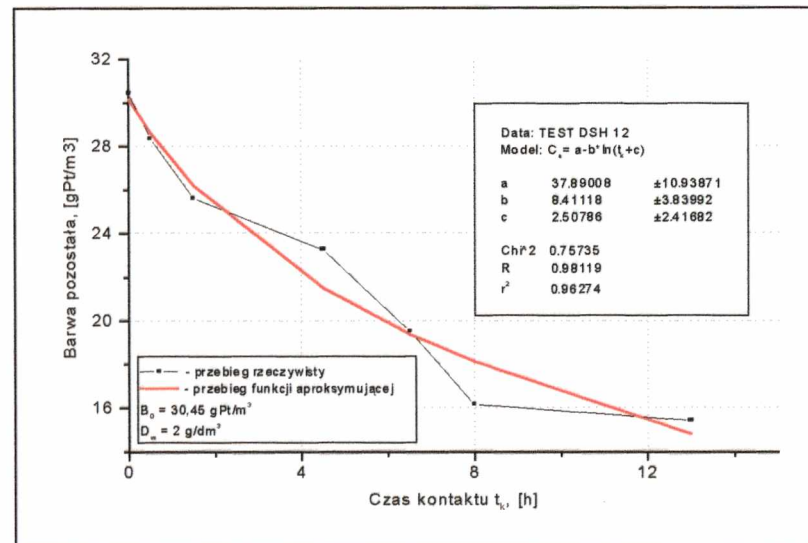
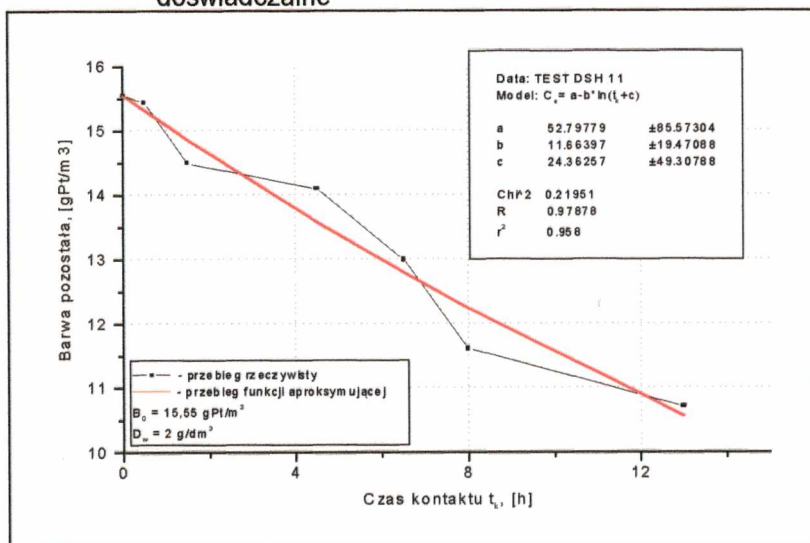
Rysunek 4. Krzywe kinetyczne sorpcji fenolu w obecności substancji humusowych, różne początkowe stężenia adsorbentu, stała dawka adsorbentu, testy porcjowe - mieszanie zawartości reaktora. Wyznaczenie parametrów funkcji aproksymujących dane doświadczalne



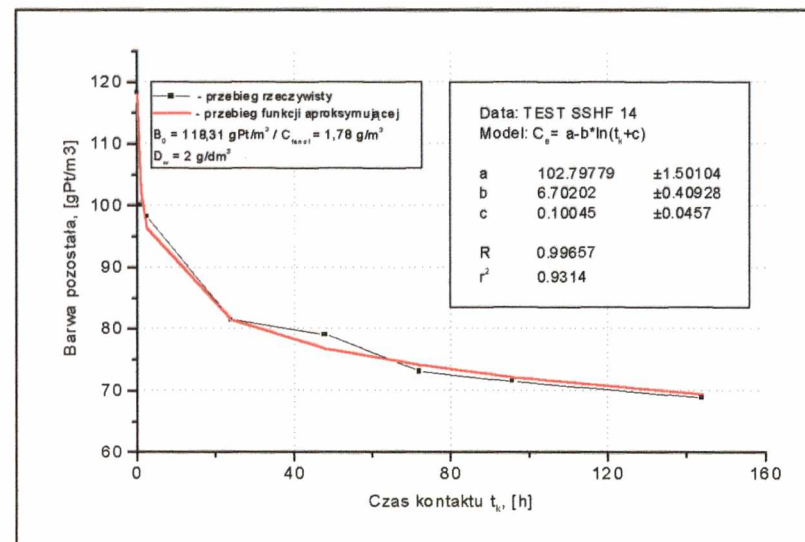
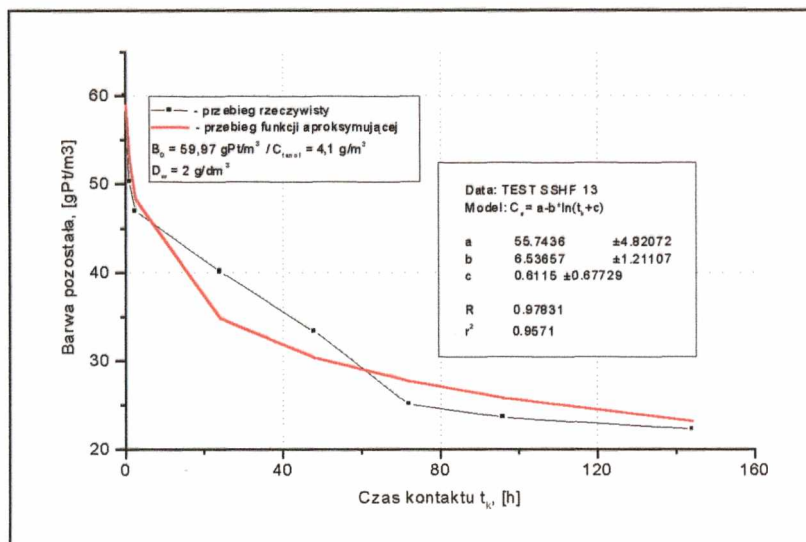
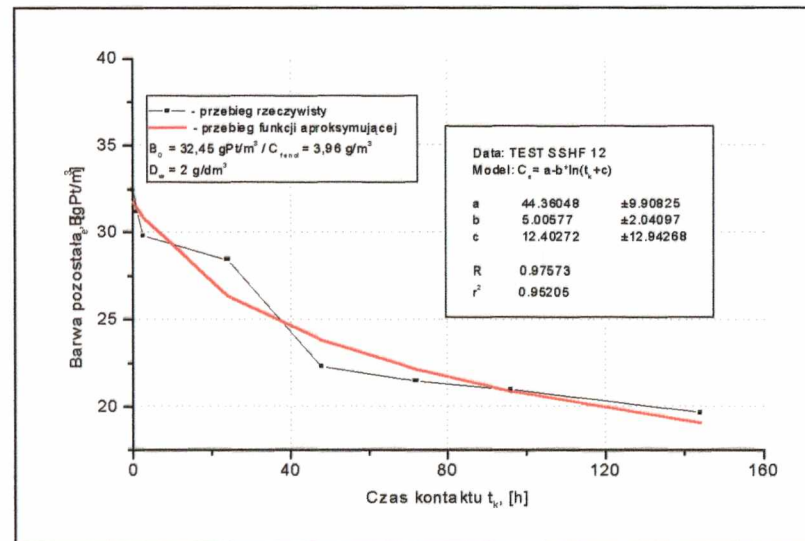
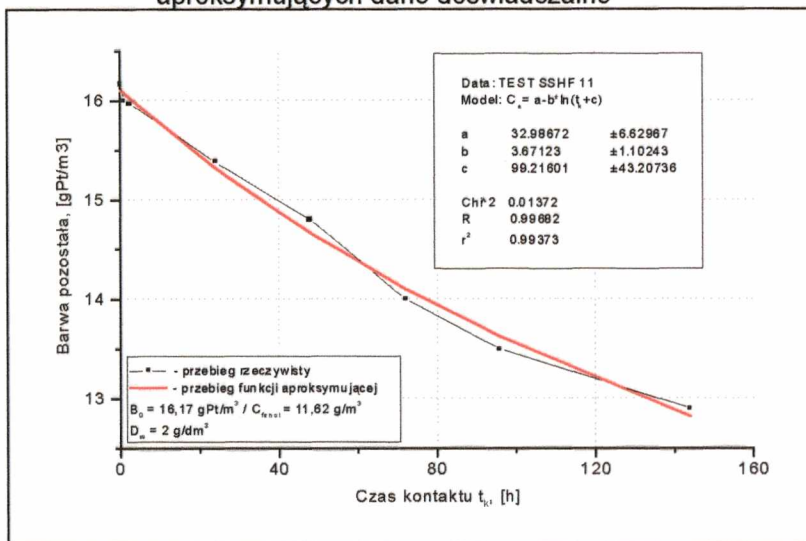
Rysunek 5. Krzywe kinetyczne sorpcji substancji humusowych, mierzonych natężeniem barwy, różne stężenia początkowe adsorbentu, stała dawka adsorbentu, testy porcjowe - bez mieszania zawartości reaktora. Wyznaczenie parametrów funkcji aproksymujących dane doświadczalne



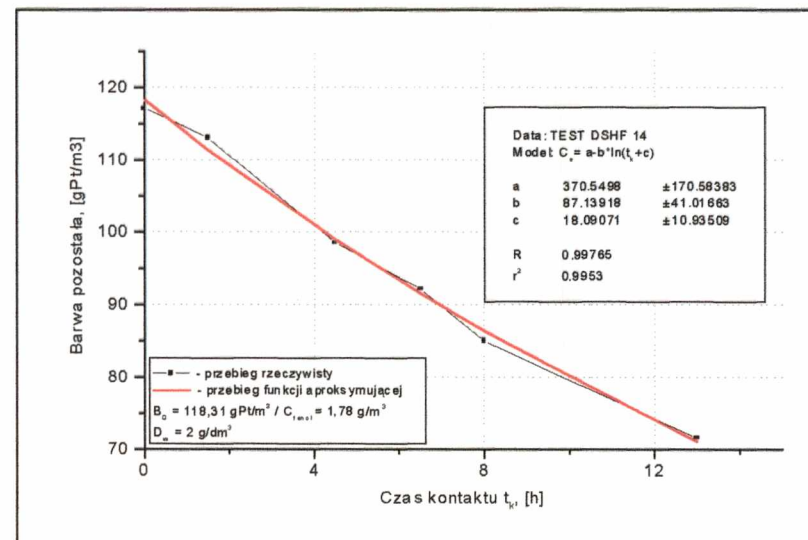
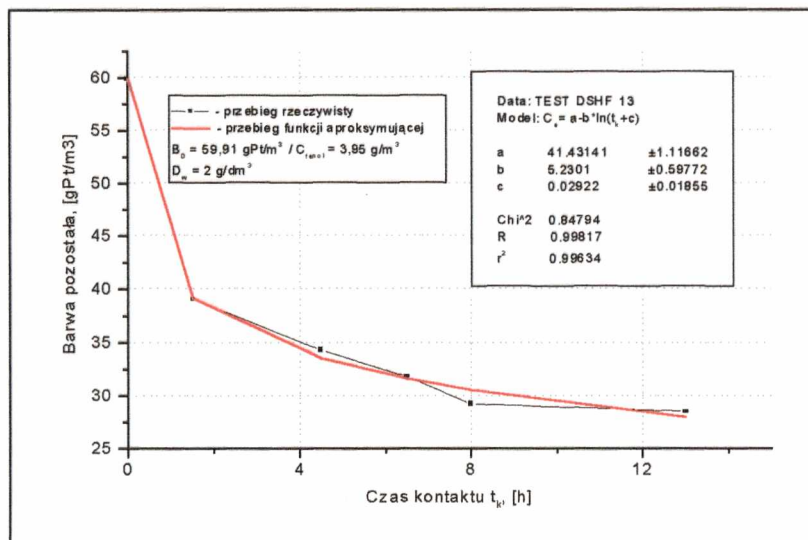
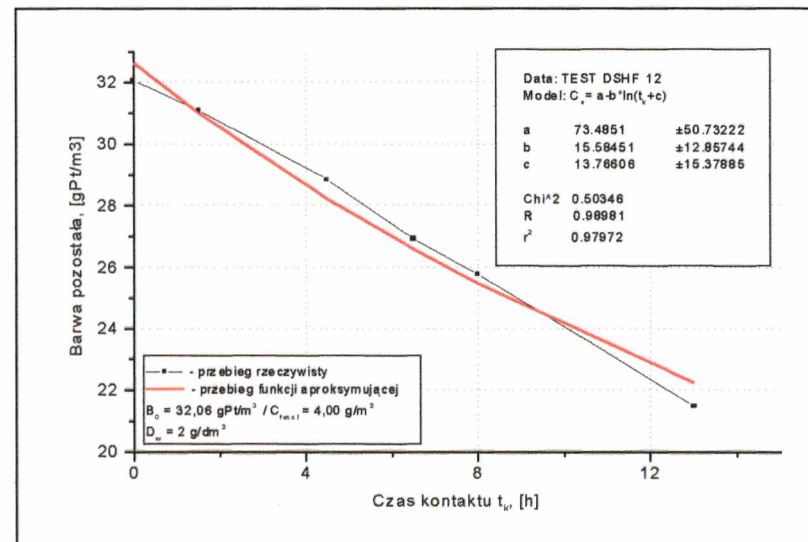
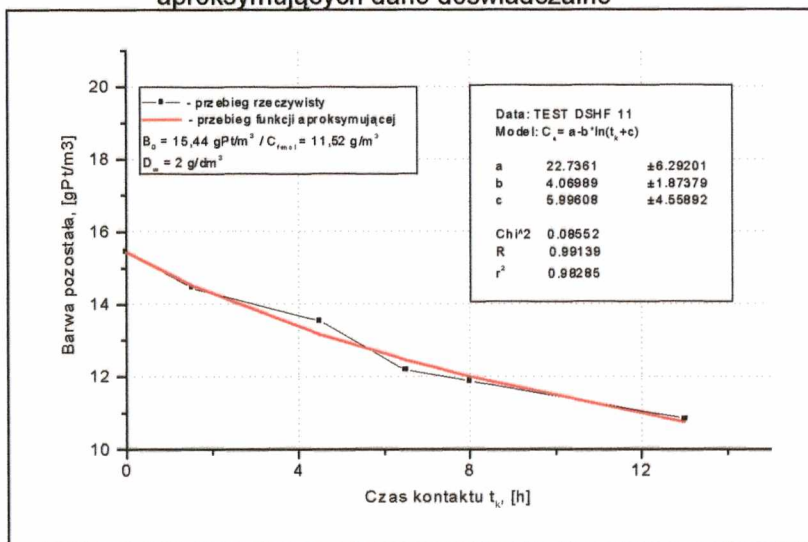
Rysunek 6. Krzywe kinetyczne sorpcji substancji humusowych, mierzonych natężeniem barwy, różne stężenia początkowe adsorbatu, stała dawka adsorbentu, testy porcjowe - mieszanie zawartości reaktora. Wyznaczenie parametrów funkcji aproksymujących dane doświadczalne



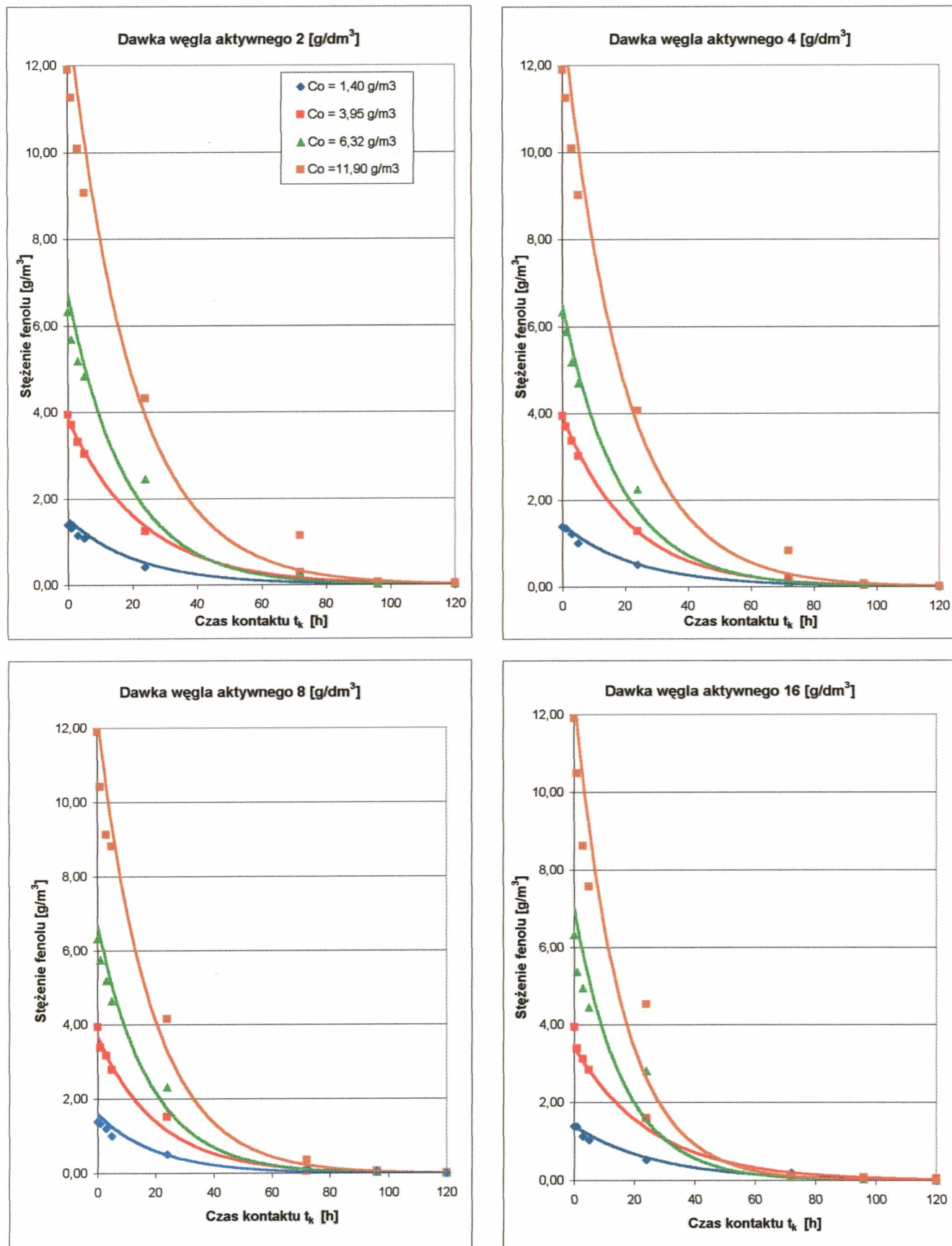
Rysunek 7. Krzywe kinetyczne sorpcji substancji humusowych, mierzonych natężeniem barwy, w obecności fenolu różne stężenia początkowe adsorbatu, stała dawka adsorbentu, testy porcjowe - bez mieszania zawartości reaktora. Wyznaczenie parametrów funkcji aproksymujących dane doświadczalne



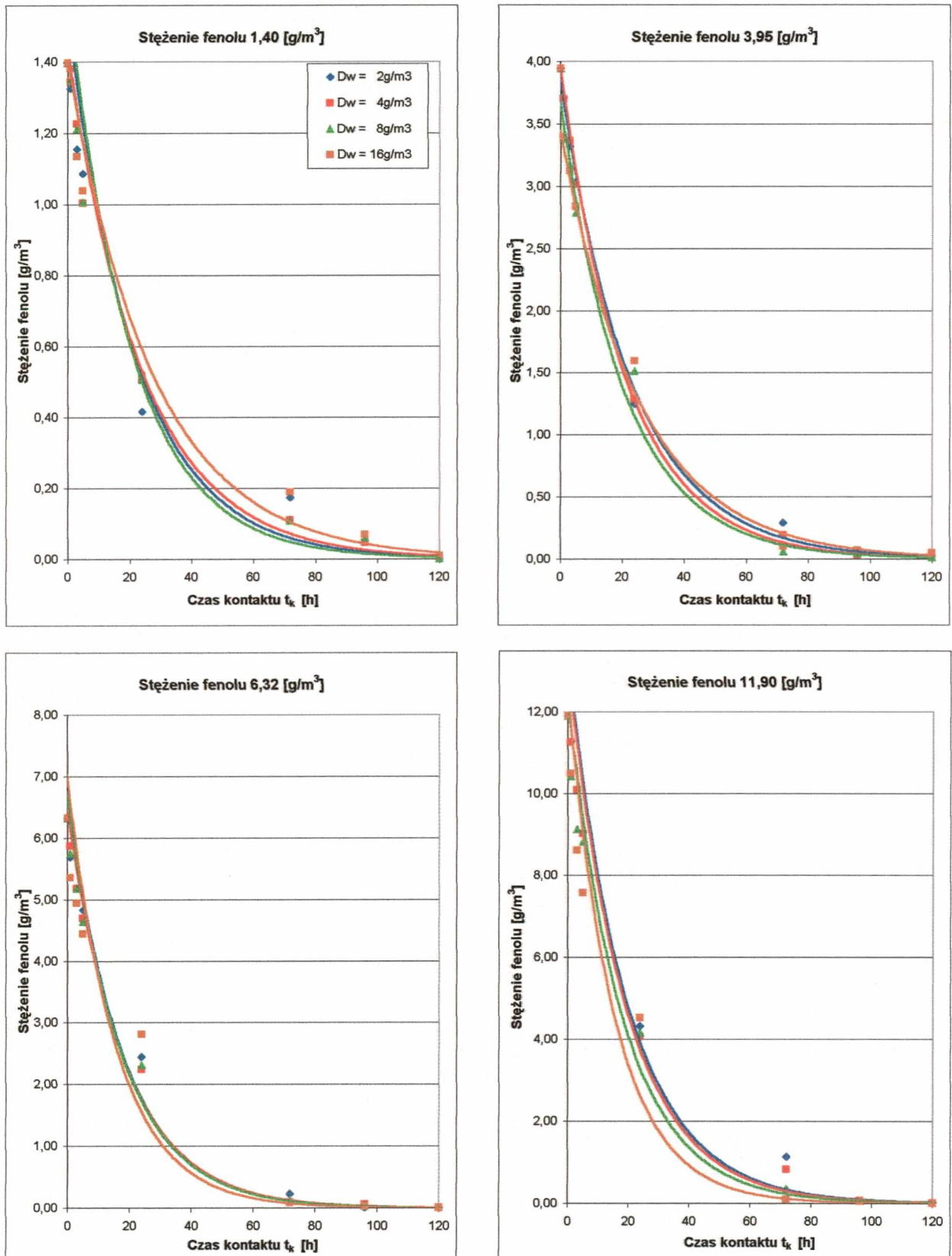
Rysunek 8. Krzywe kinetyczne sorpcji substancji humusowych, mierzonych natężeniem barwy, w obecności fenolu, różne stężenia początkowe adsorbatu, stała dawka adsorbentu, testy porcjowe - mieszanie zawartości reaktora. Wyznaczenie parametrów funkcji aproksymujących dane doświadczalne



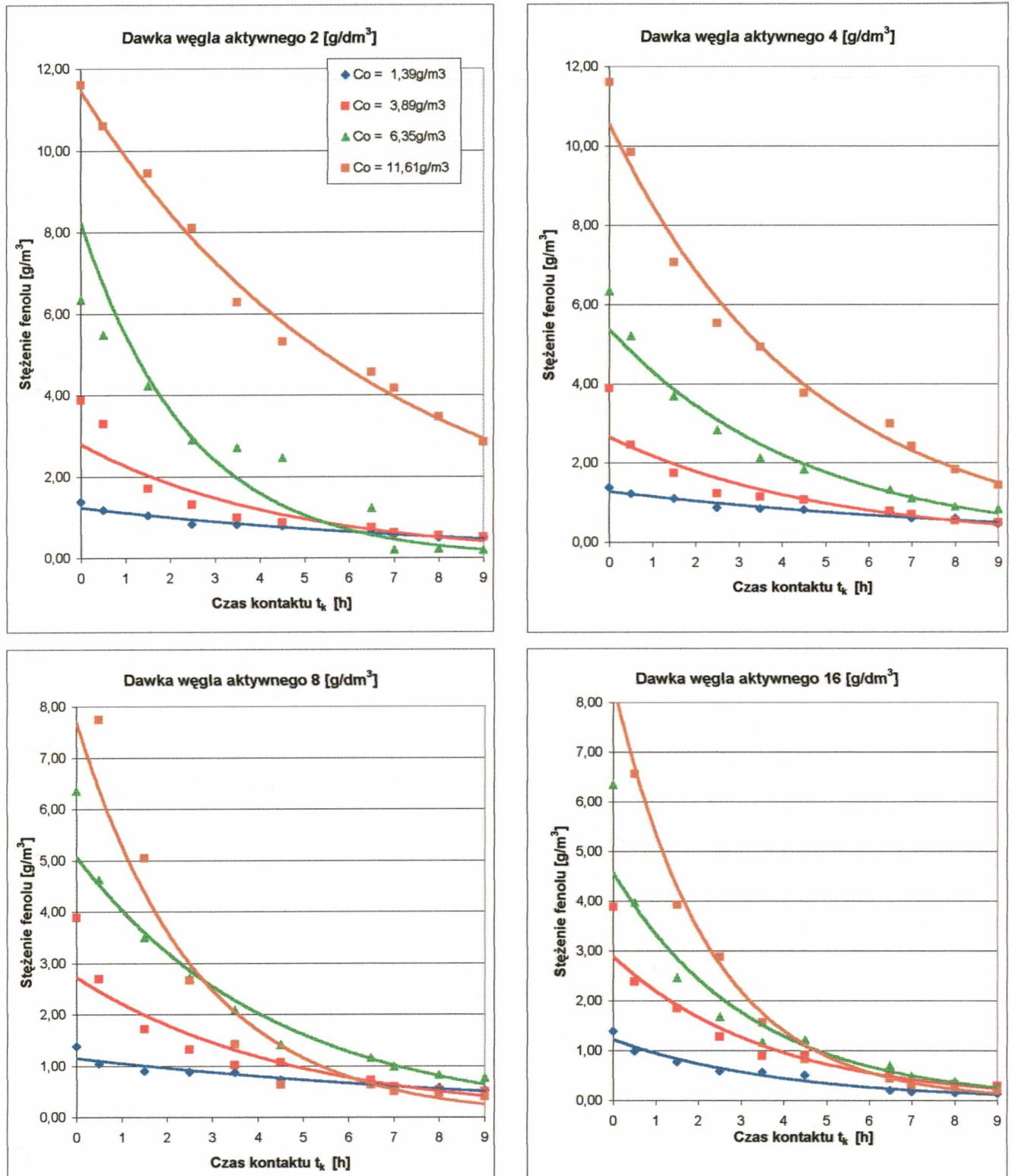
Rysunek 9. Krzywe kinetyczne sorpcji fenolu, różne stężenia początkowe adsorbatu, stałe dawki adsorbentu, testy porcjowe - bez mieszania zawartości reaktora



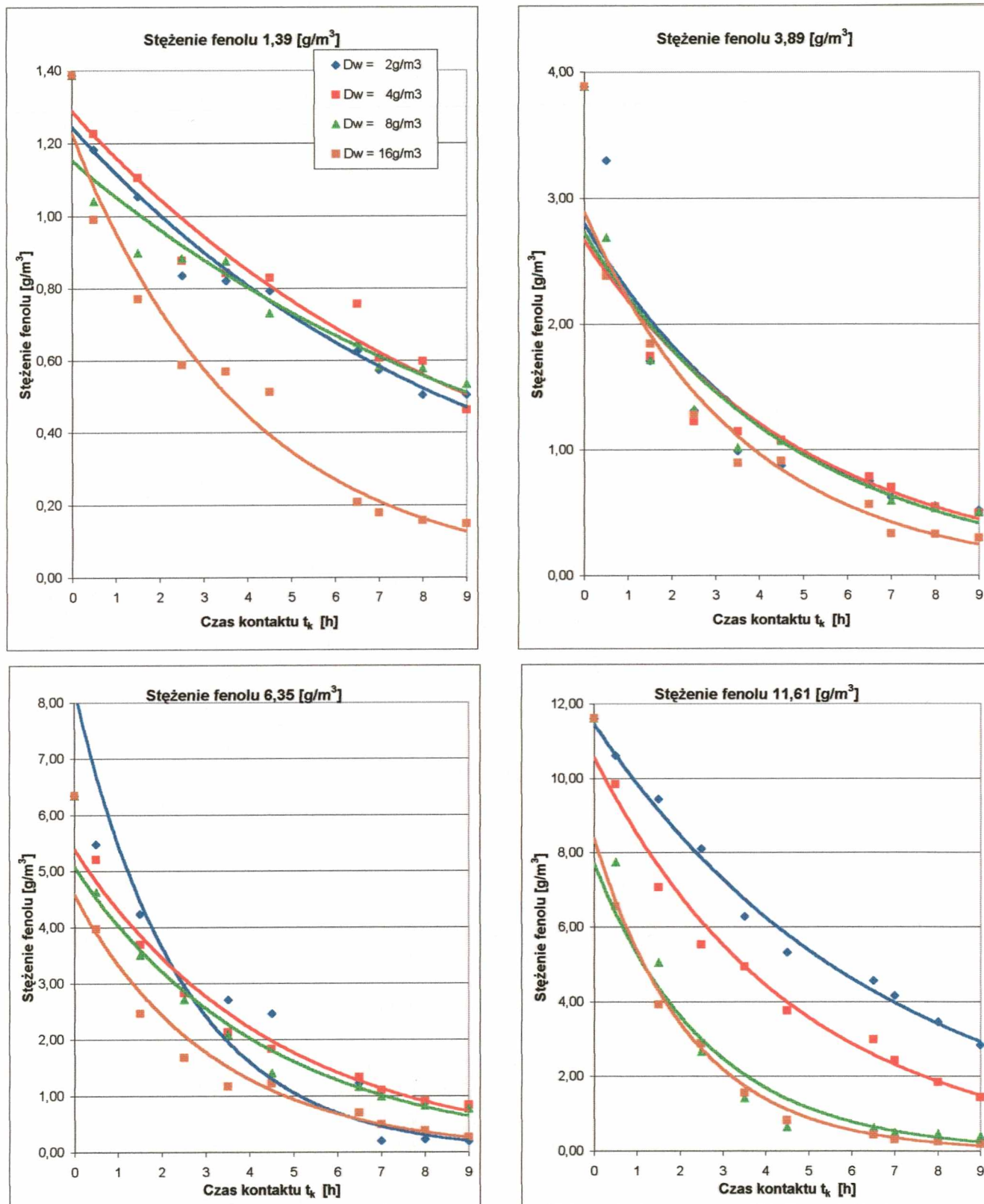
Rysunek 10. Krzywe kinetyczne sorpcji fenolu, stałe stężenia początkowe adsorbatu, różne dawki adsorbentu, testy porcjowe - bez mieszania zawartości reaktora



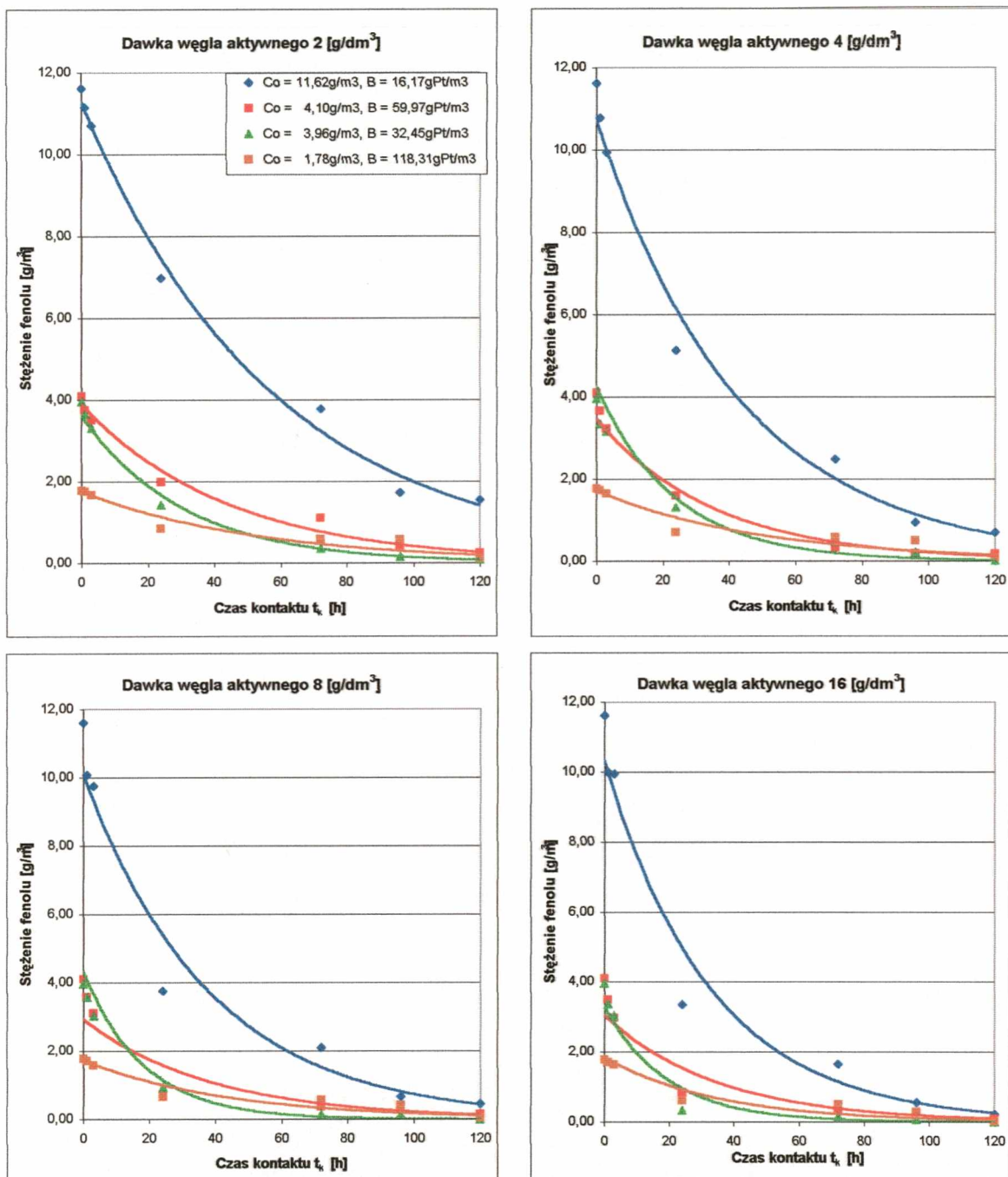
Rysunek 11. Krzywe kinetyczne sorpcji fenolu, różne stężenia początkowe adsorbatu, stałe dawki adsorbentu, testy porcjowe - mieszanie zawartości reaktora



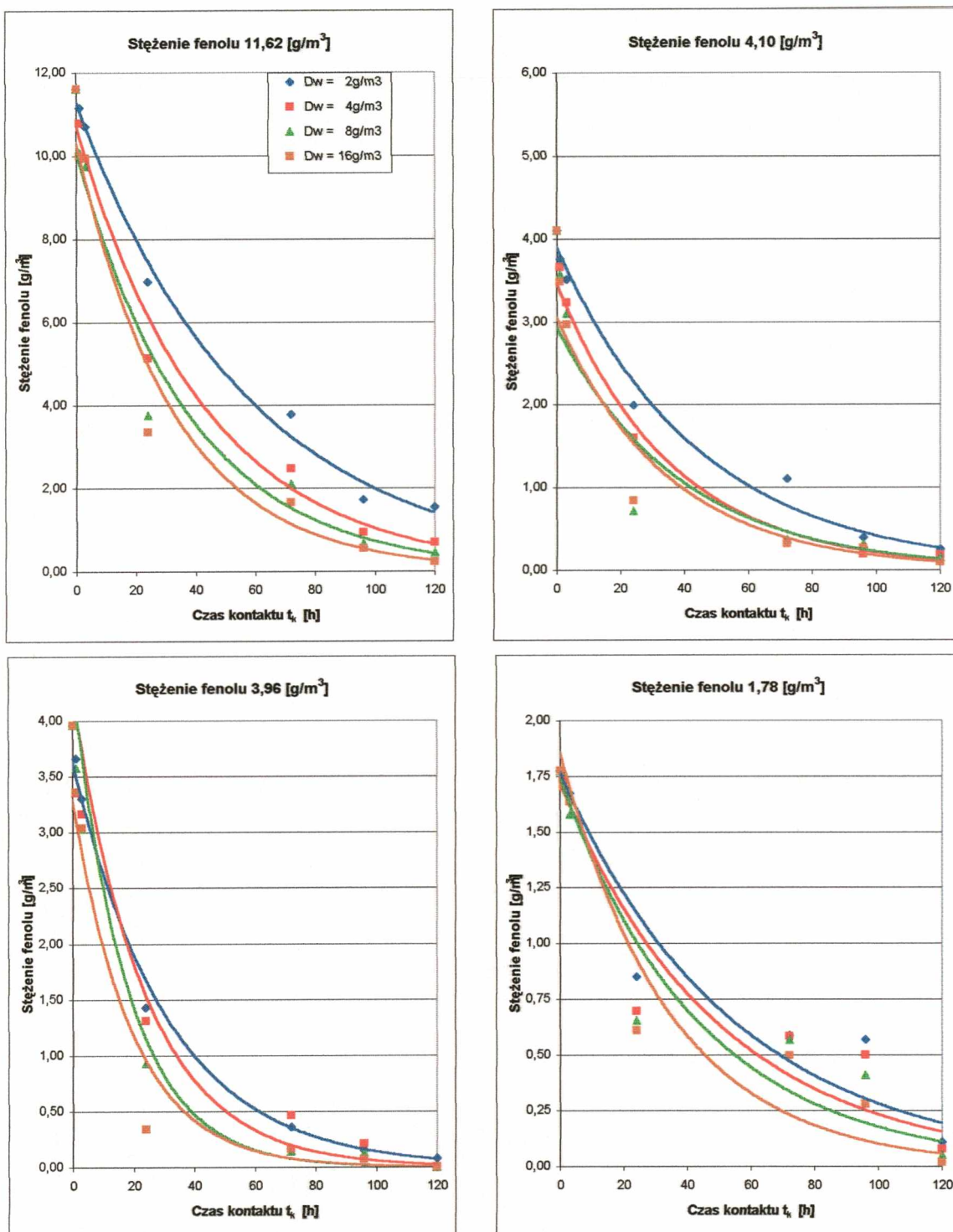
Rysunek 12. Krzywe kinetyczne sorpcji fenolu, stałe stężenia początkowe adsorbatu, różne dawki adsorbentu, testy porcjowe - mieszanie zawartości reaktora



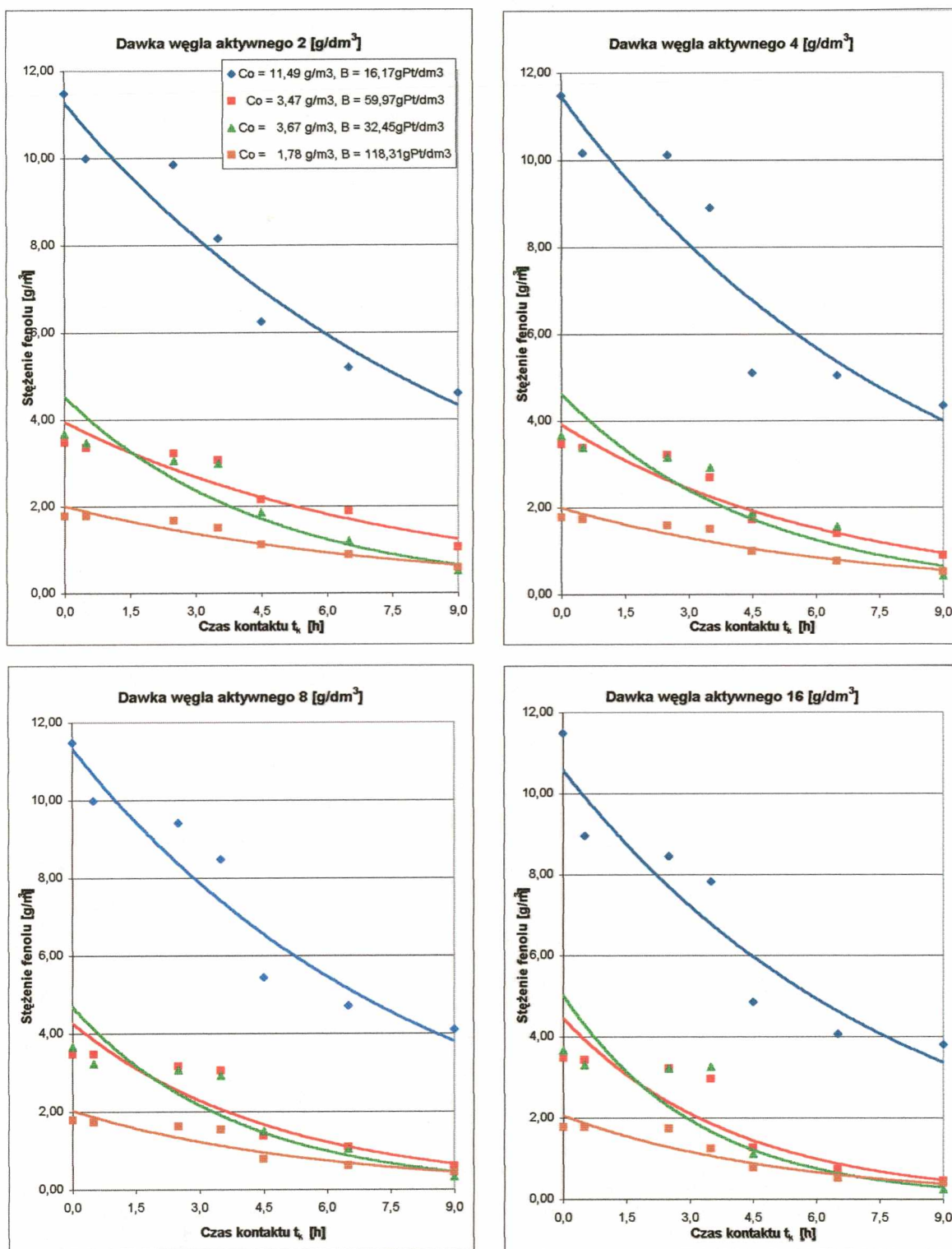
Rysunek 13. Krzywe kinetyczne sorpcji fenolu w obecności substancji humusowych, różne stężenia początkowe adsorbatu, stałe dawki adsorbentu, testy porcjowe - bez mieszania zawartości reaktora



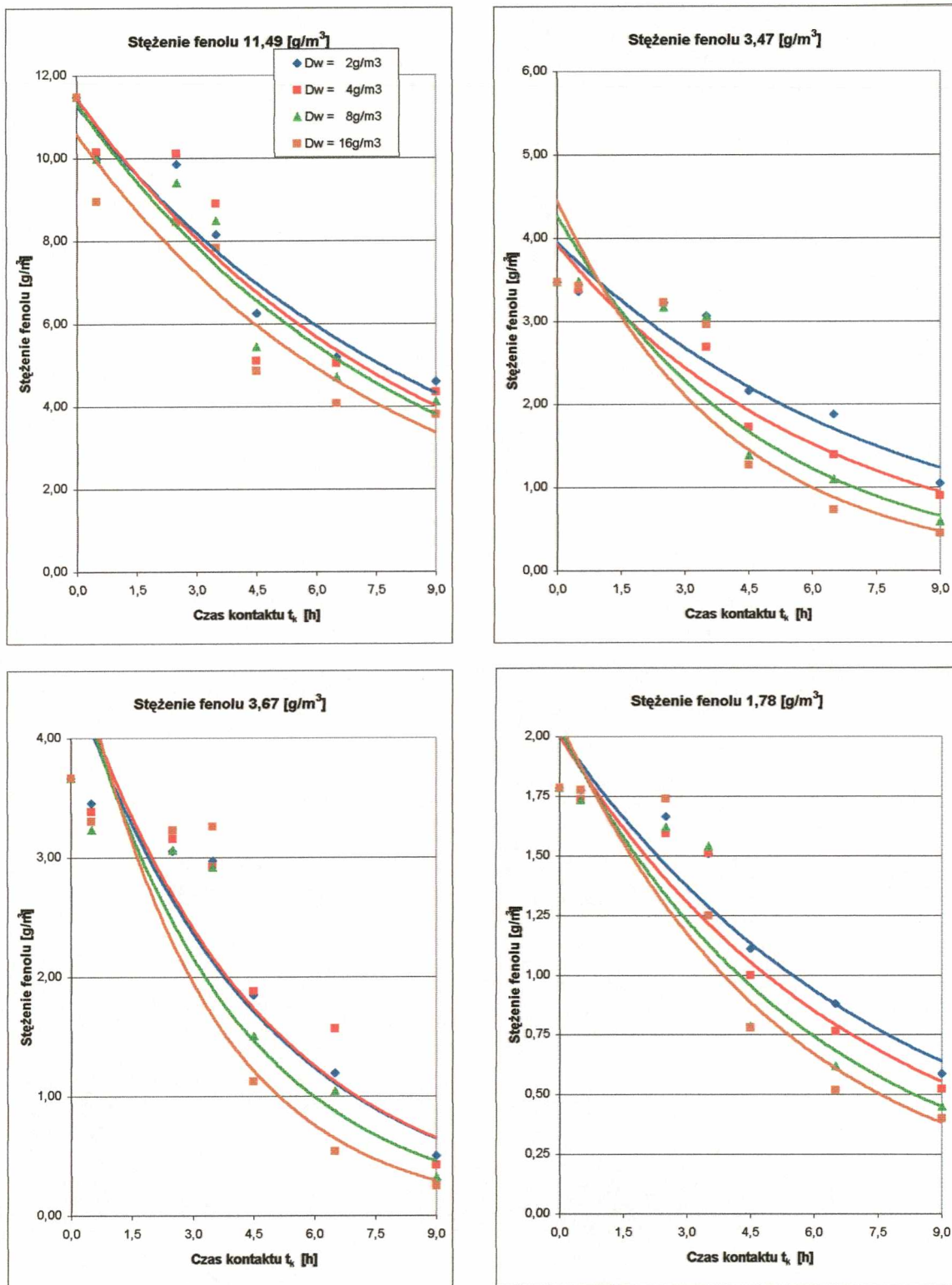
Rysunek 14. Krzywe kinetyczne sorpcji fenolu w obecności substancji humusowych, stałe stężenia początkowe adsorbatu, różne dawki adsorbentu, testy porcjowe - bez mieszania zawartości reaktora



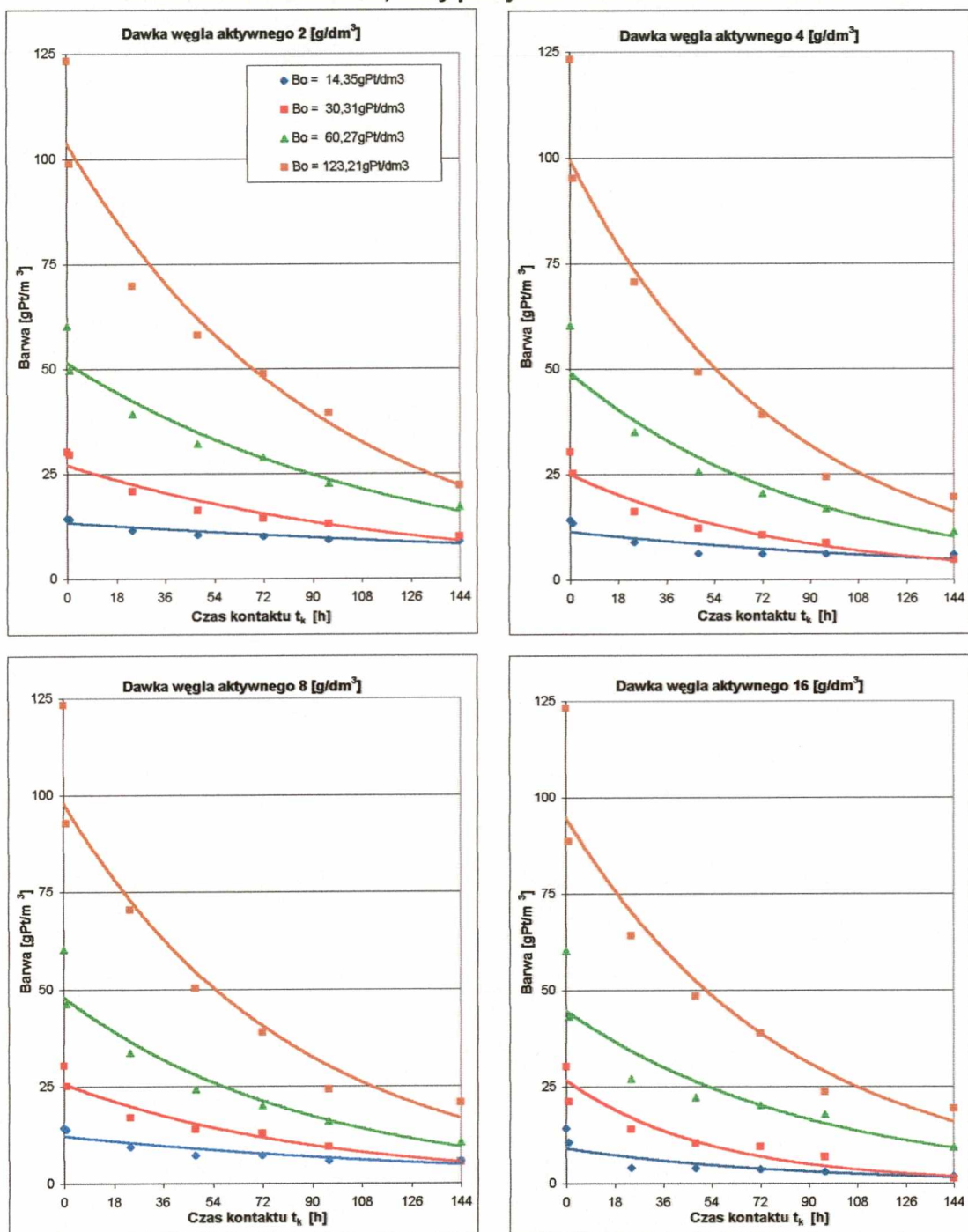
Rysunek 15. Krzywe kinetyczne sorpcji fenolu w obecności substancji humusowych, różne stężenia początkowe adsorbentu, stałe dawki adsorbentu, testy porcjowe - mieszanie zawartości reaktora



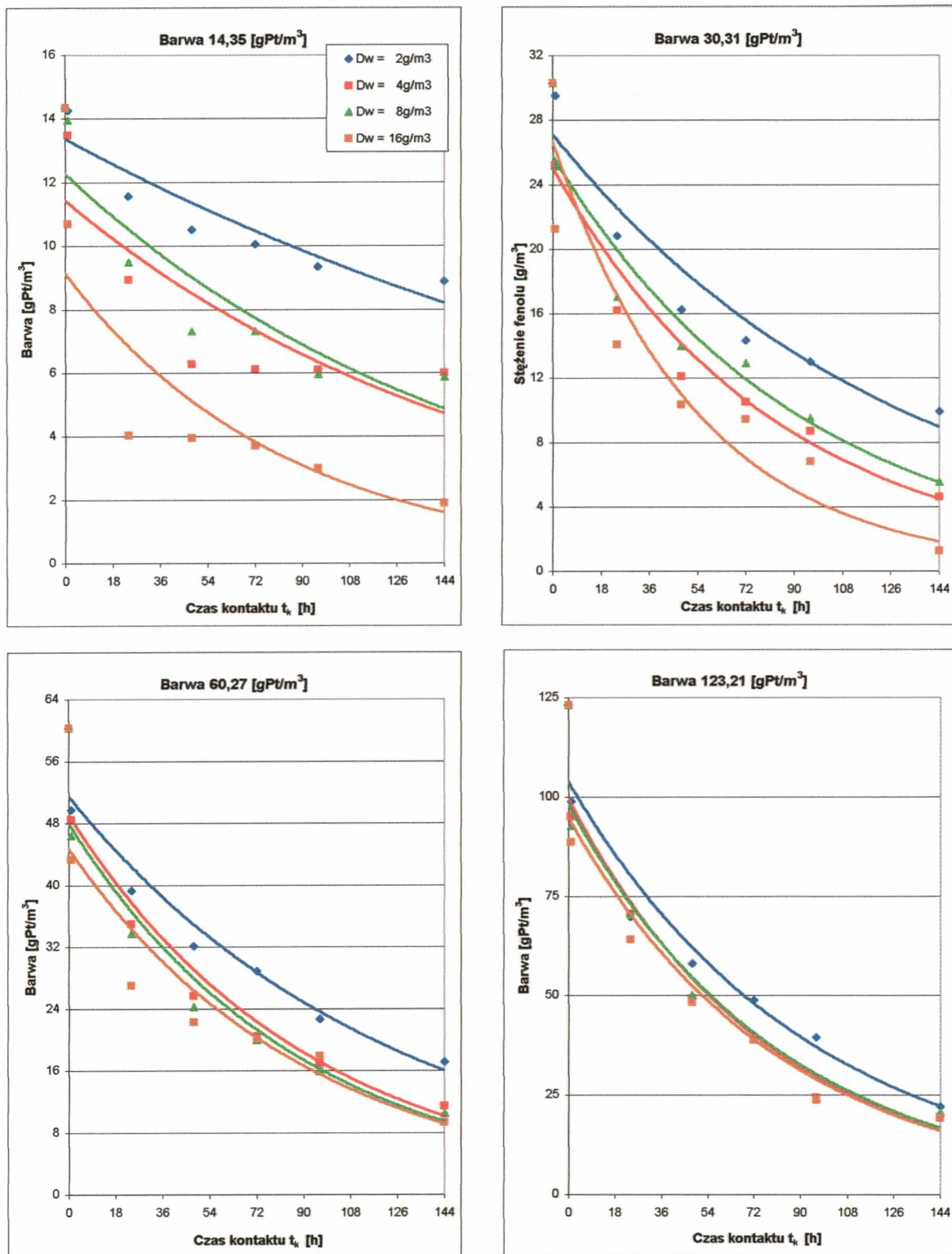
Rysunek 16. Krzywe kinetyczne sorpcji fenolu w obecności substancji humusowych, stałe stężenia początkowe adsorbatu, różne dawki adsorbentu, testy porcjowe - mieszanie zawartości reaktora



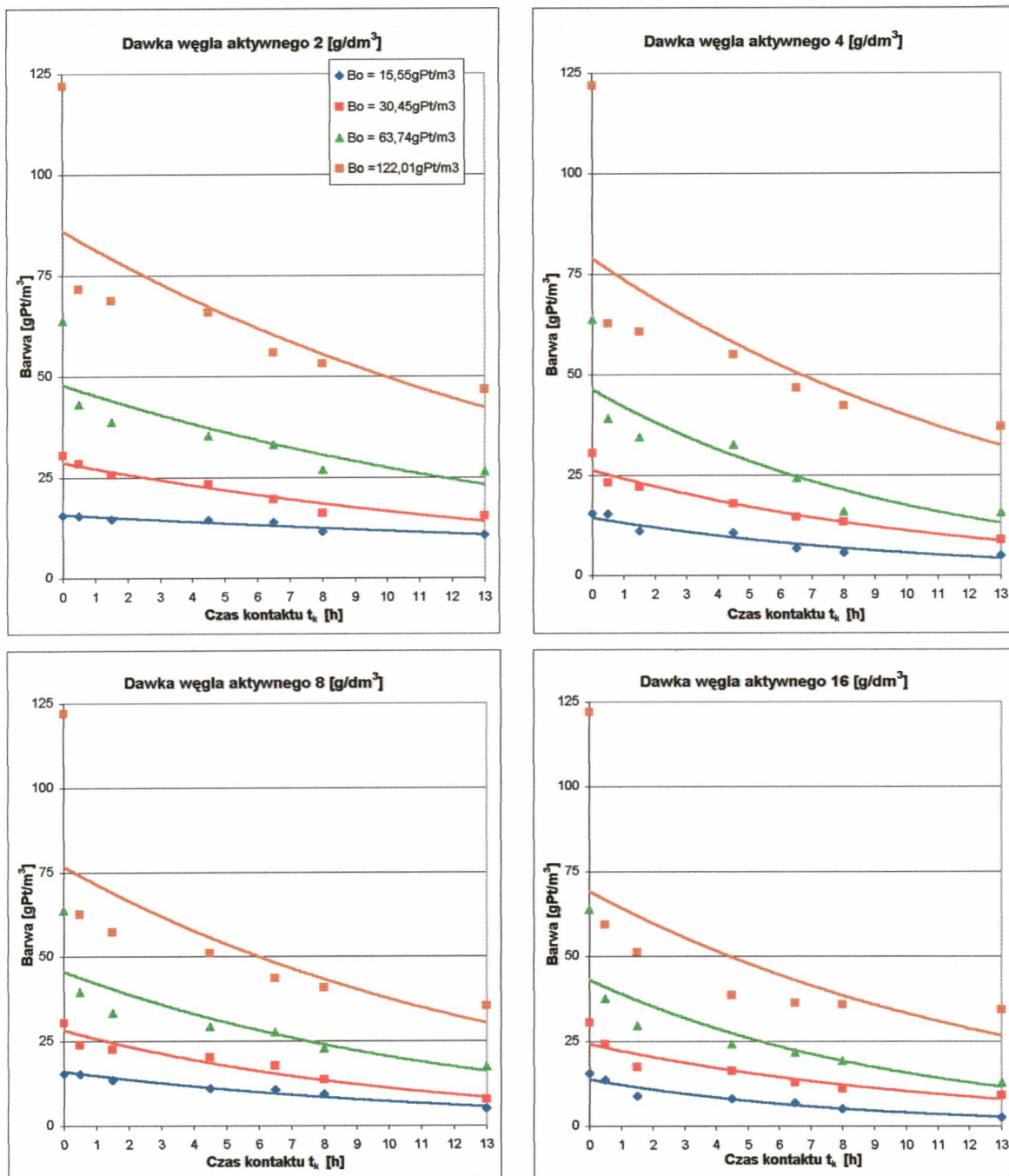
Rysunek 17. Krzywe kinetyczne sorpcji substancji humusowych, mierzonych natężeniem barwy, różne stężenia początkowe adsorbentu, stała dawka adsorbentu, testy porcjowe - bez mieszania zawartości reaktora



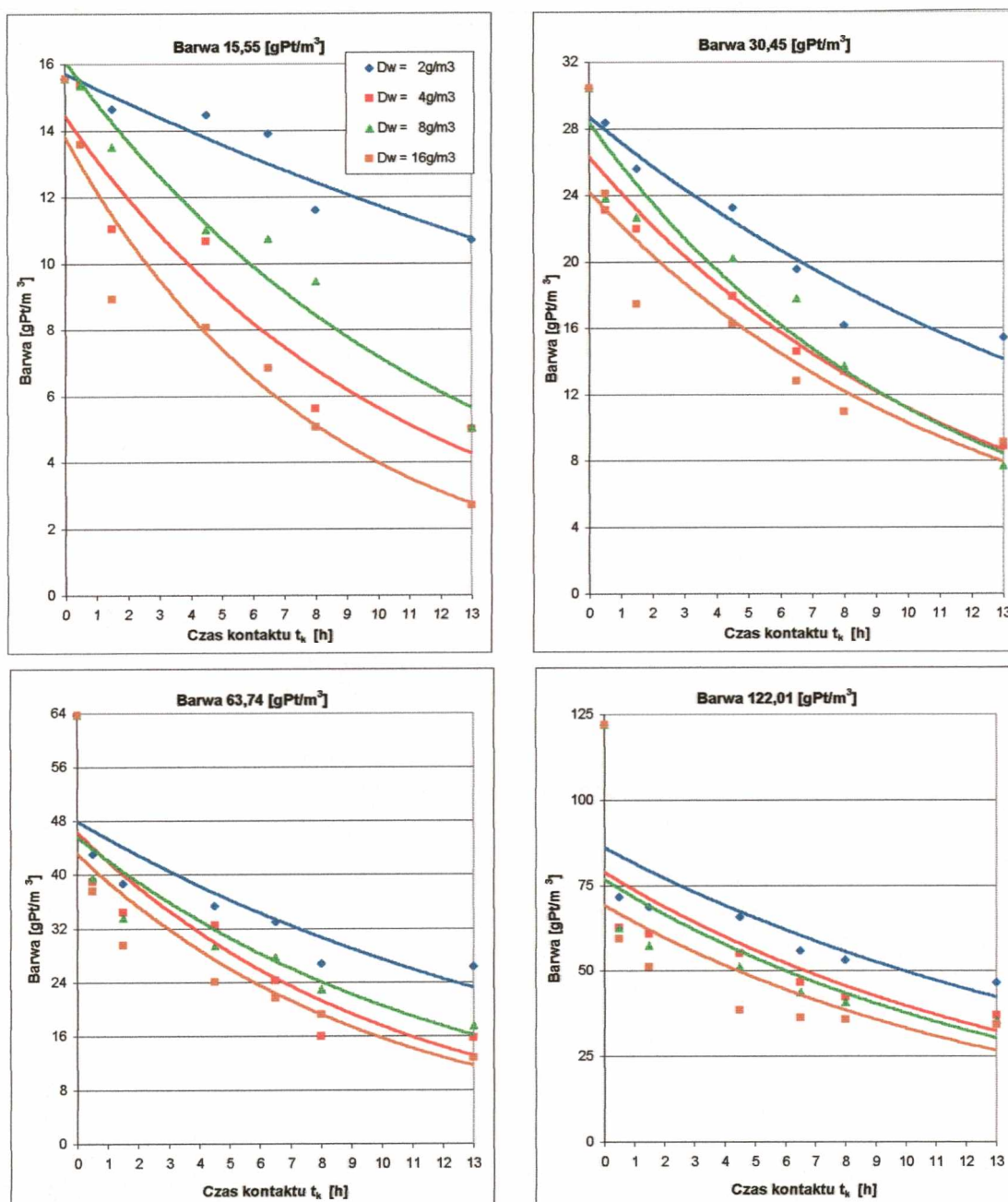
Rysunek 18. Krzywe kinetyczne sorpcji substancji humusowych, mierzonych natężeniem barwy, stałe stężenia początkowe adsorbentu, różne dawki adsorbentu, testy porcjowe - bez mieszania zawartości reaktora



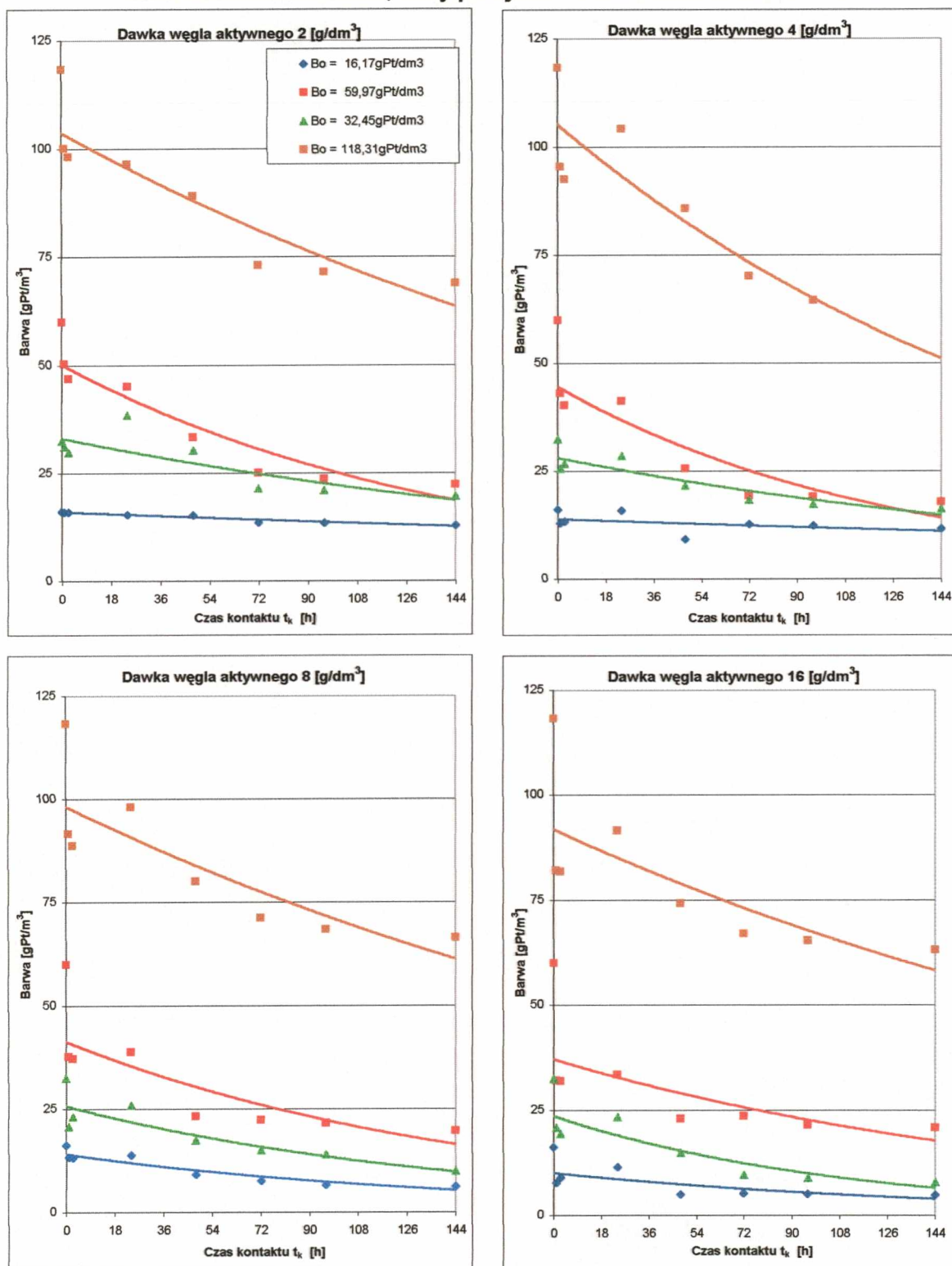
Rysunek 19. Krzywe kinetyczne sorpcji substancji humusowych, mierzonych natężeniem barwy, różne stężenia początkowe adsorbentu, stała dawka adsorbentu, testy porcjowe - mieszanie zawartości reaktora



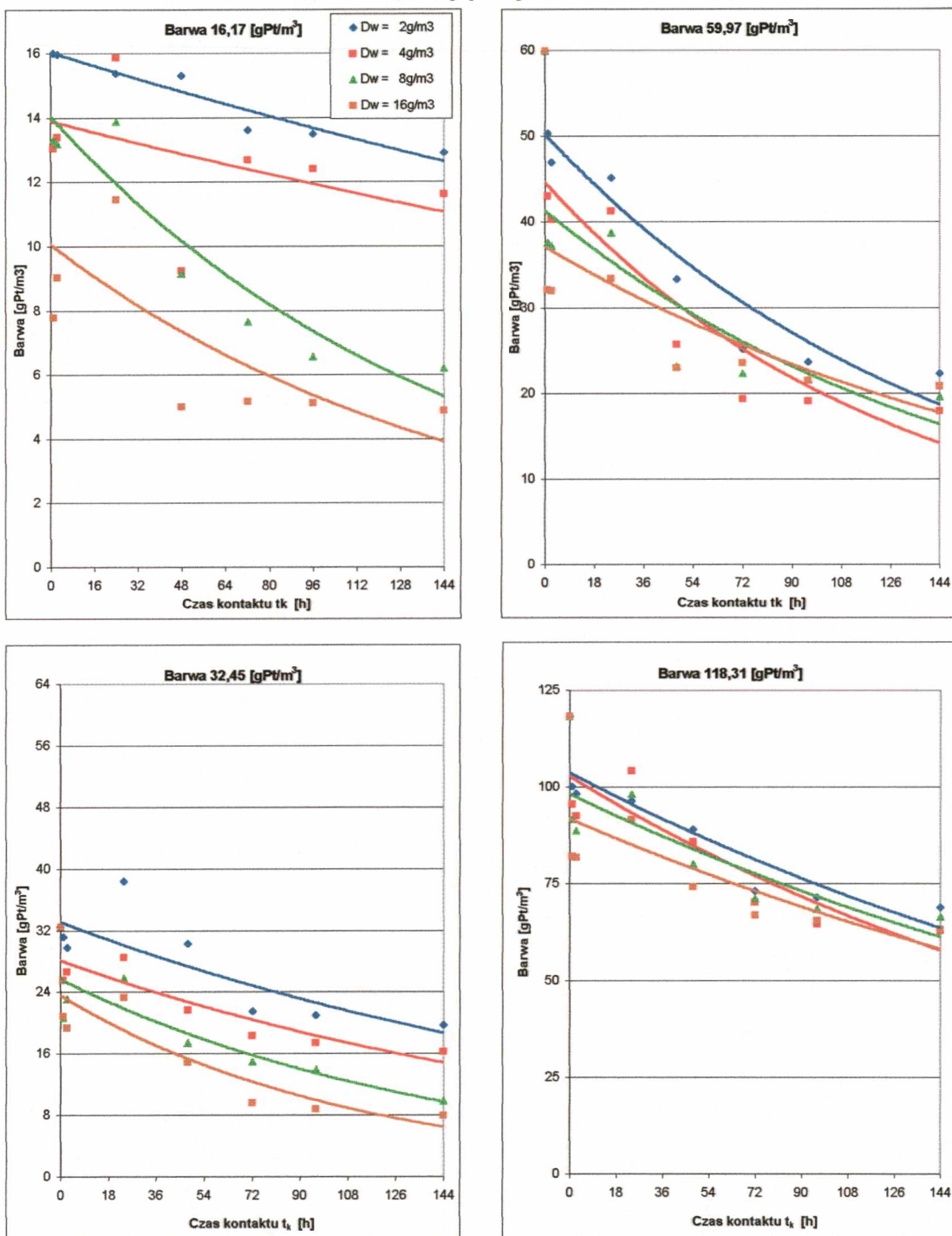
Rysunek 20. Krzywe kinetyczne sorpcji substancji humusowych, mierzonych natężeniem barwy, stałe stężenia początkowe adsorbentu, różne dawki adsorbentu, testy porcjowe - mieszanie zawartości reaktora



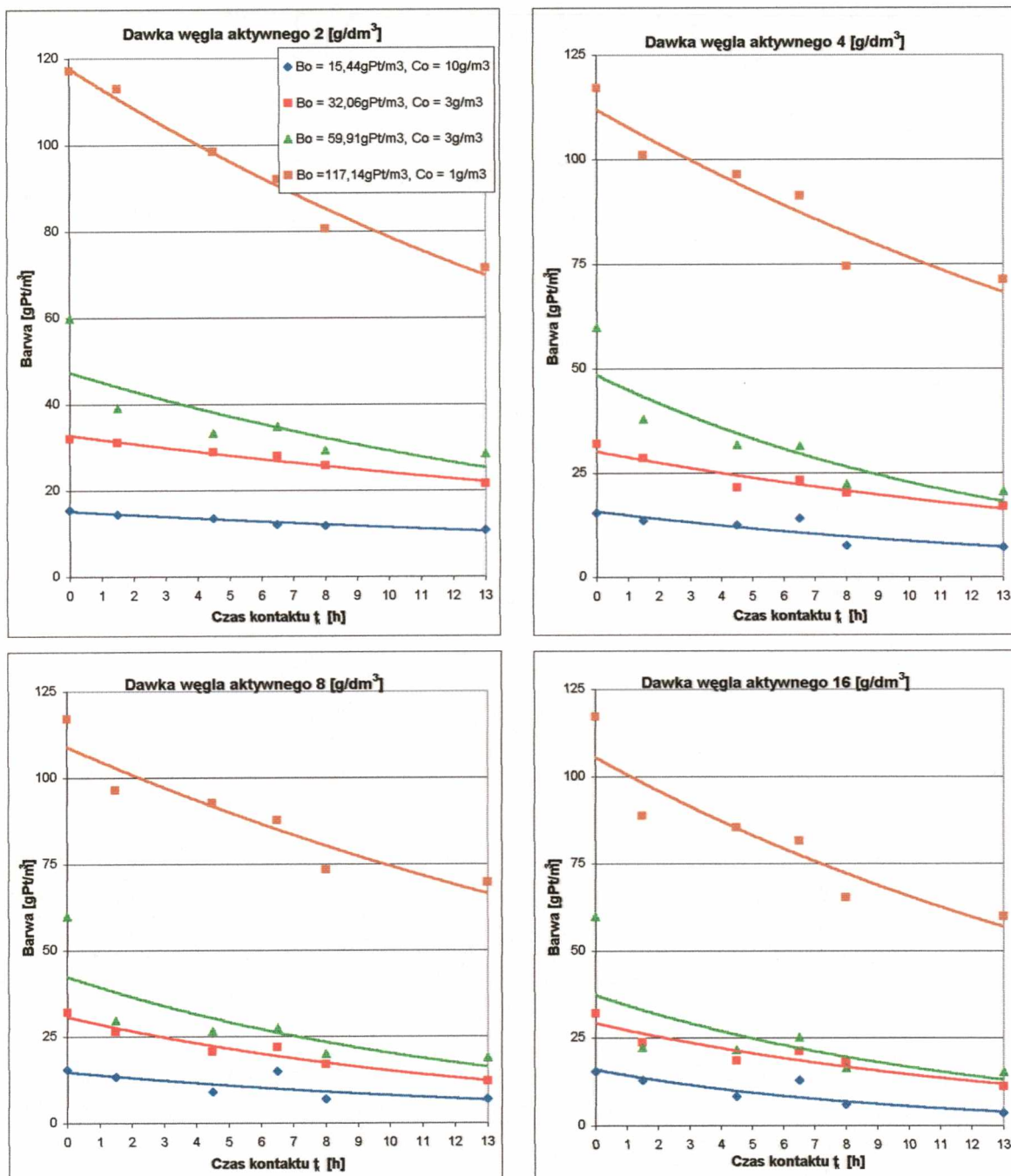
Rysunek 21. Krzywe kinetyczne sorpcji substancji humusowych, mierzonych natężeniem barwy, w obecności fenolu, różne stężenia początkowe adsorbentu stała dawka adsorbentu, testy porcjowe - bez mieszania zawartości reaktora



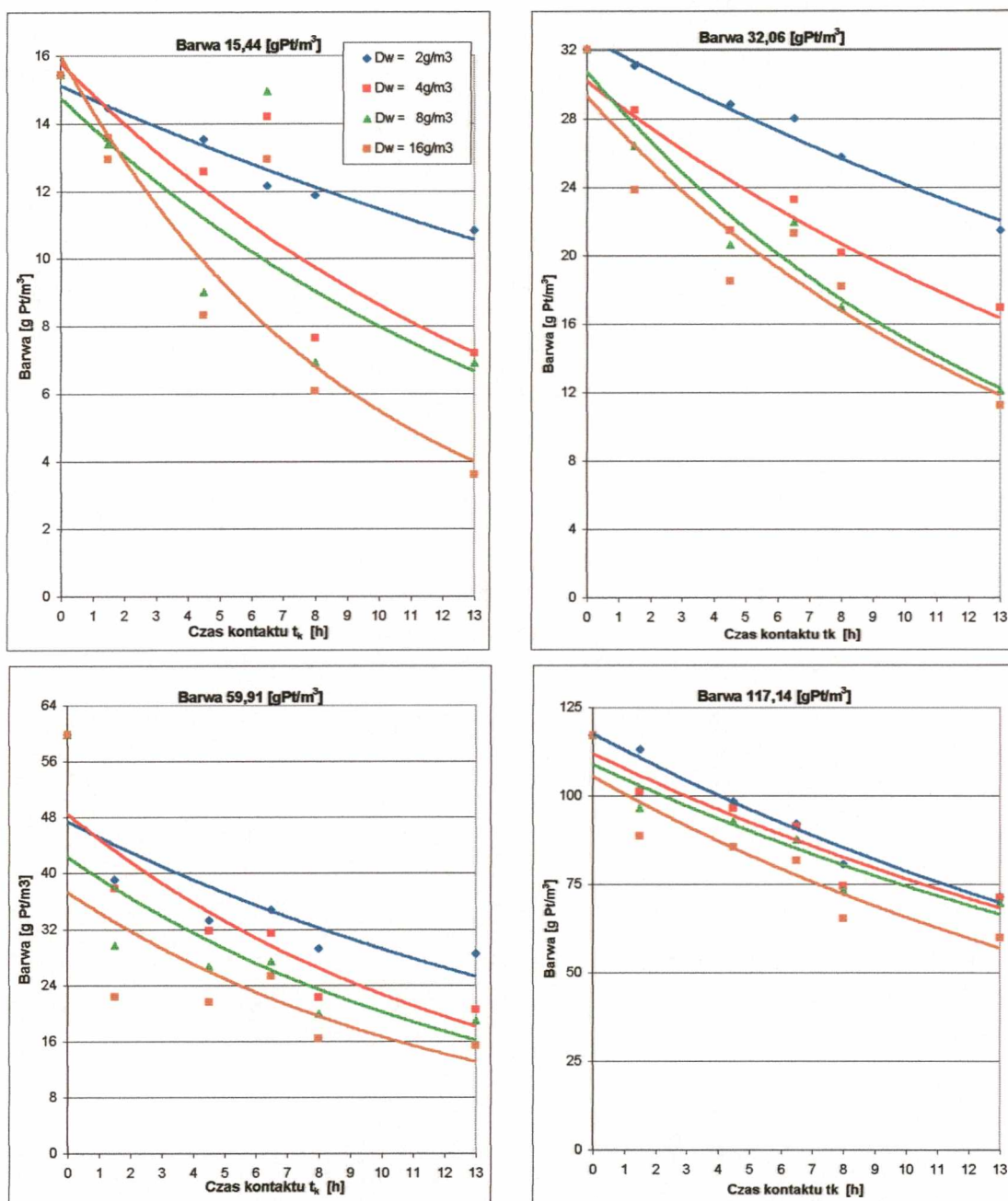
Rysunek 22. Krzywe kinetyczne sorpcji substancji humusowych, mierzonych natężeniem barwy, w obecności fenolu, stałe stężenia początkowe adsorbentu, różne dawki adsorbentu, testy porcjowe - bez mieszania zawartości reaktora



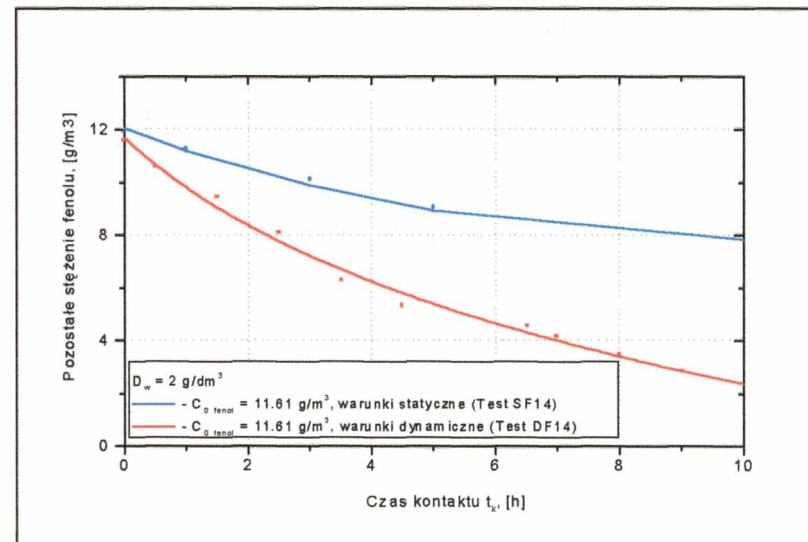
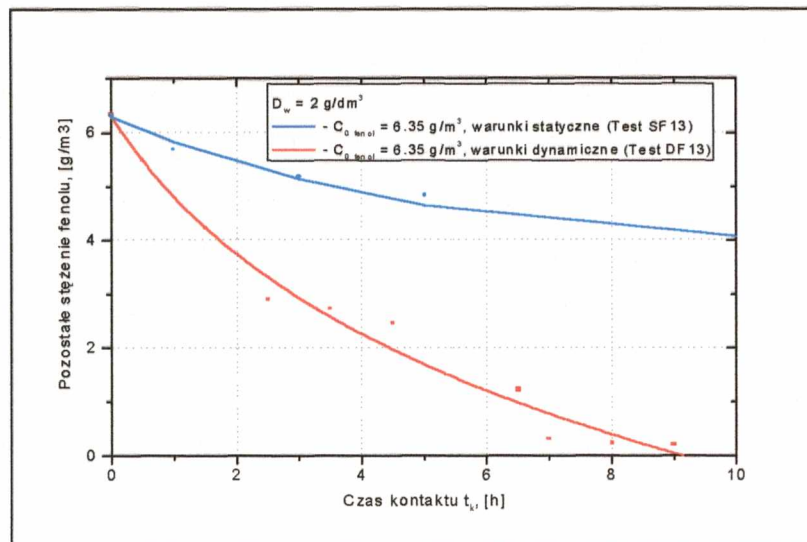
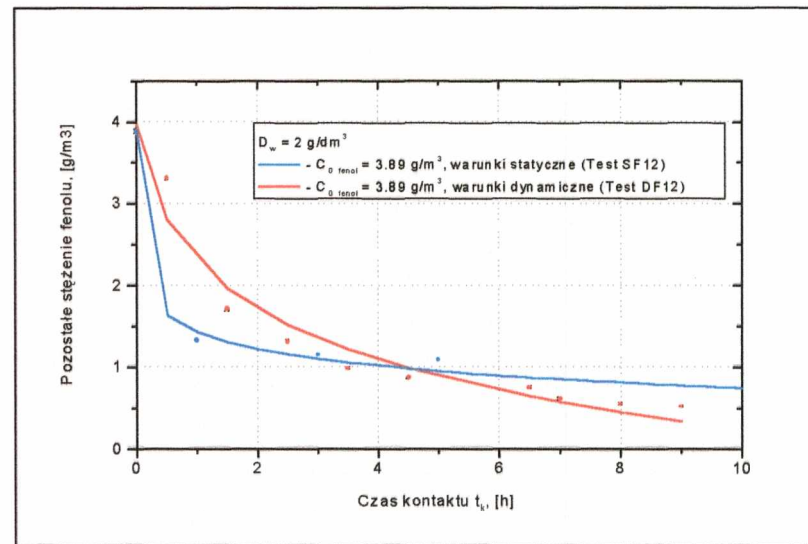
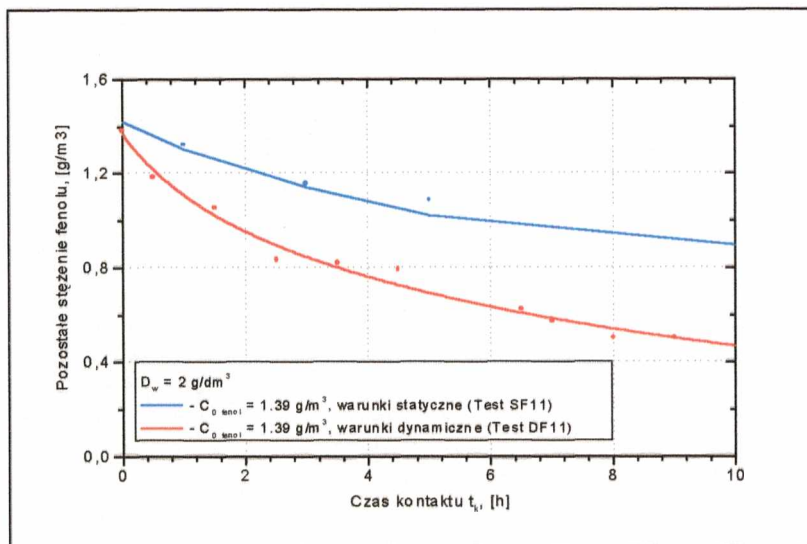
Rysunek 23. Krzywe kinetyczne sorpcji substancji humusowych, mierzonych natężeniem barwy, w obecności fenolu, różne stężenia początkowe adsorbatu, stała dawka adsorbentu, testy porcjowe - mieszanie zawartości reaktora



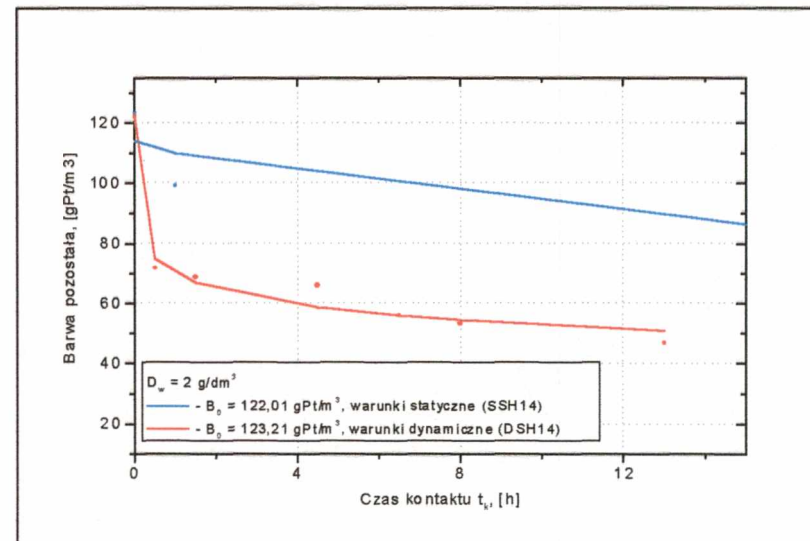
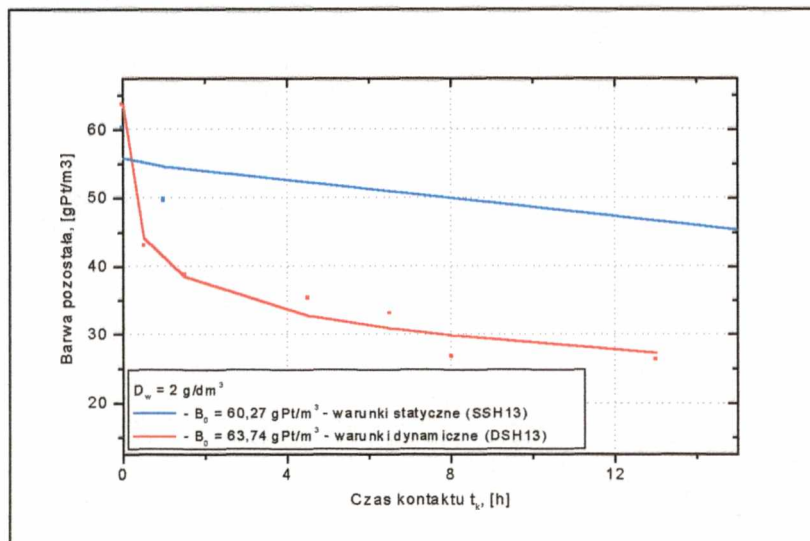
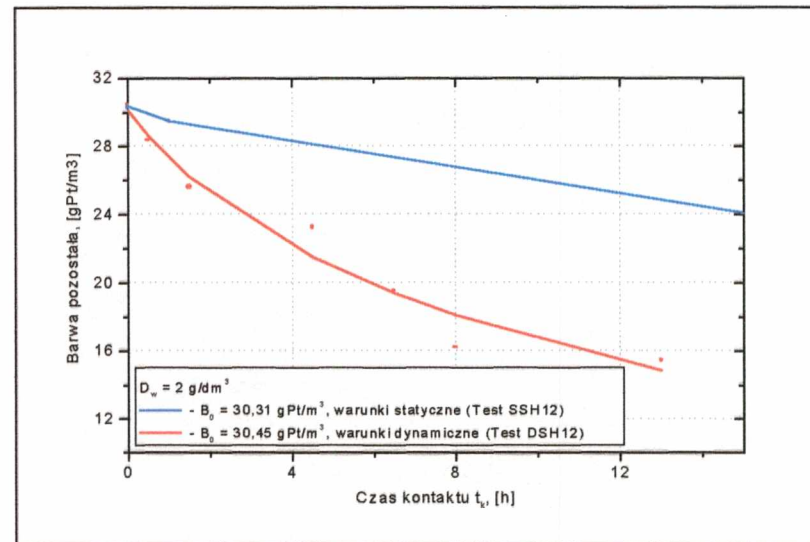
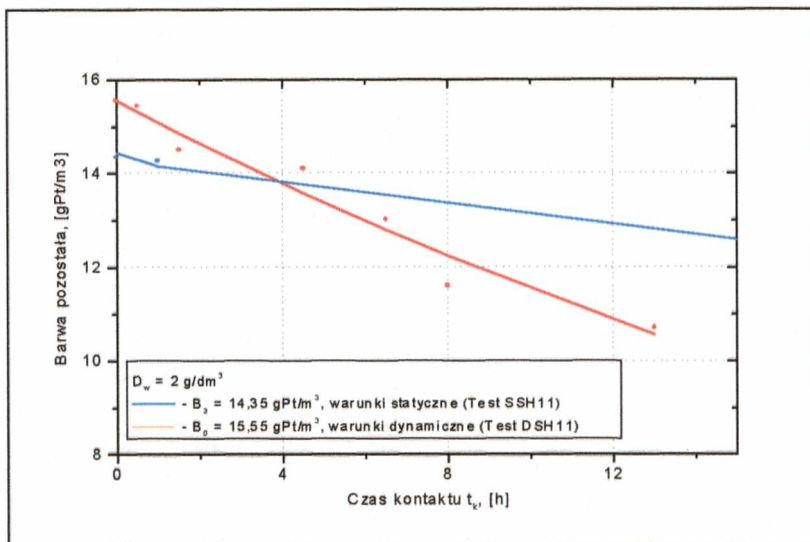
Rysunek 24. Krzywe kinetyczne sorpcji substancji humusowych, mierzonych natężeniem barwy, w obecności fenolu, stałe stężenia początkowe adsorbentu, różne dawki adsorbentu, testy porcjowe - mieszanie zawartości reaktora



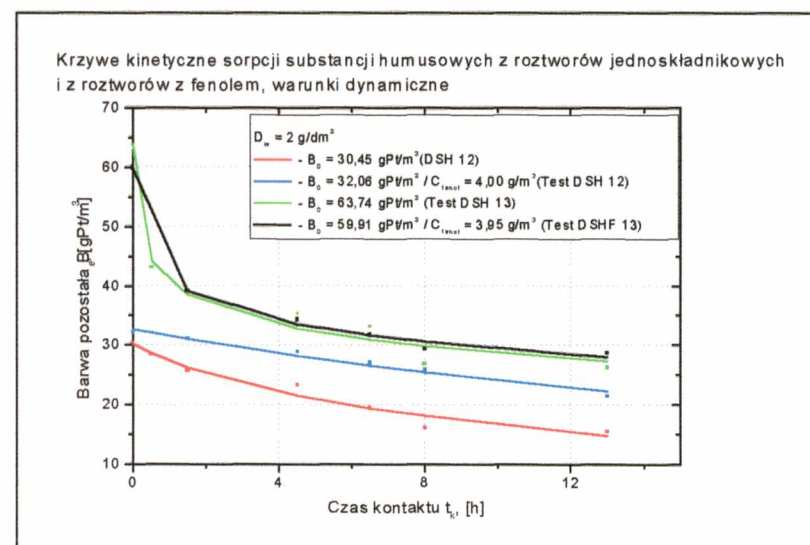
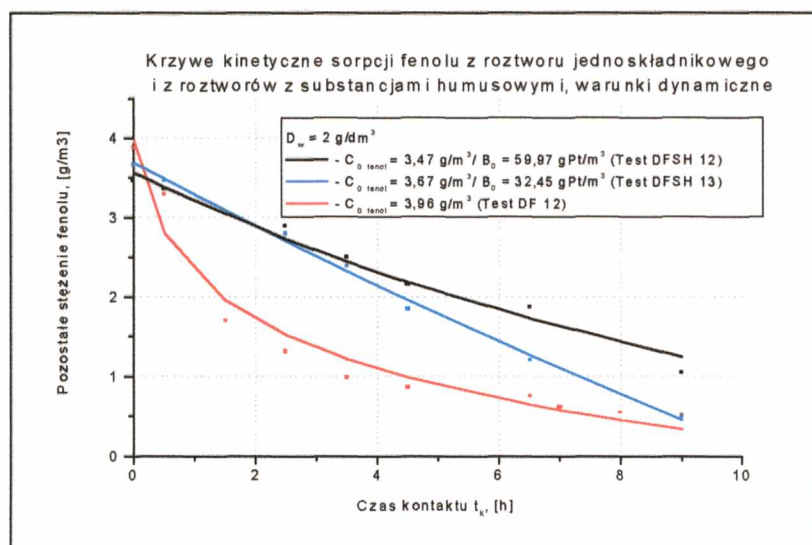
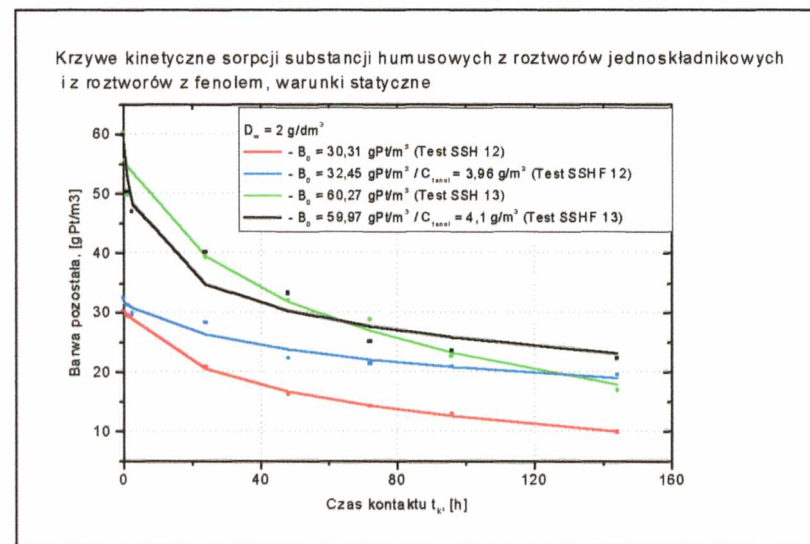
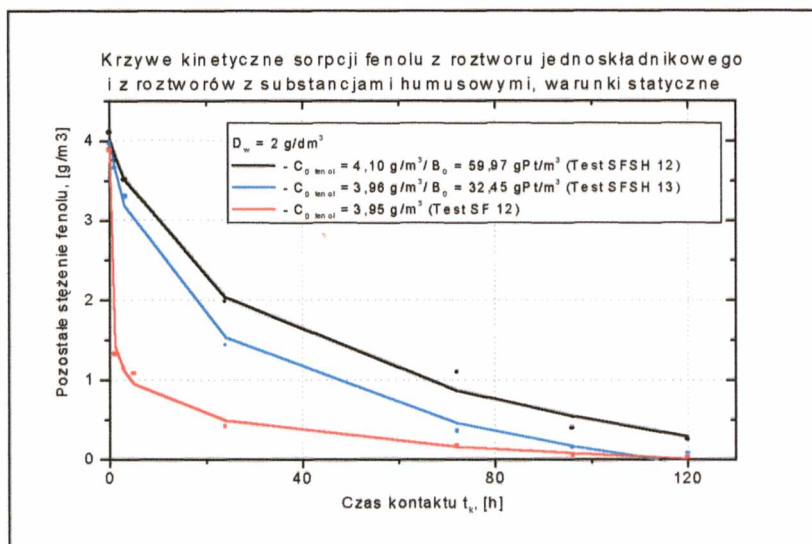
Rysunek 25. Krzywe kinetyczne sorpcji fenolu w warunkach z mieszaniem (warunki dynamiczne) i bez mieszania zawartości reaktora (warunki statyczne), stała dawka adsorbentu, różne stężenia adsorbentu



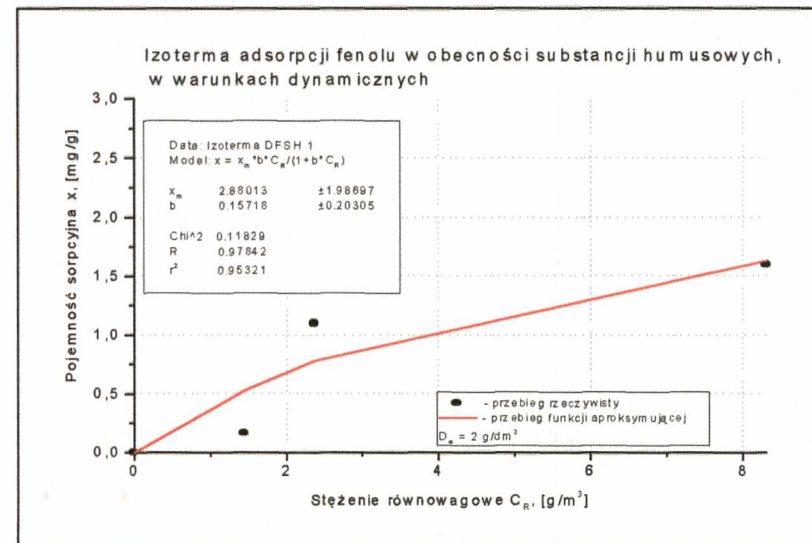
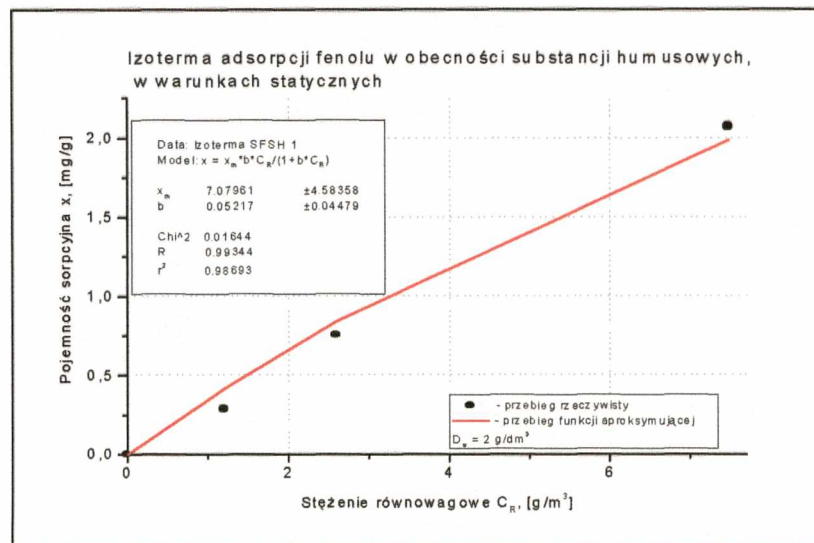
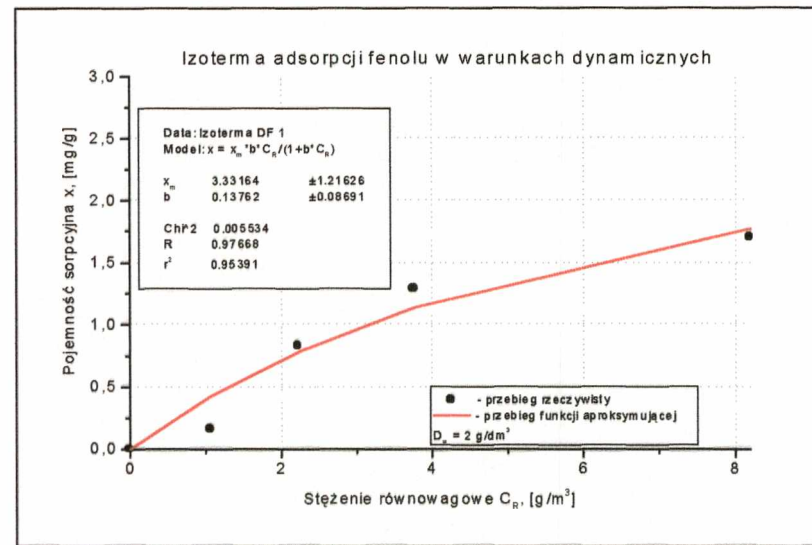
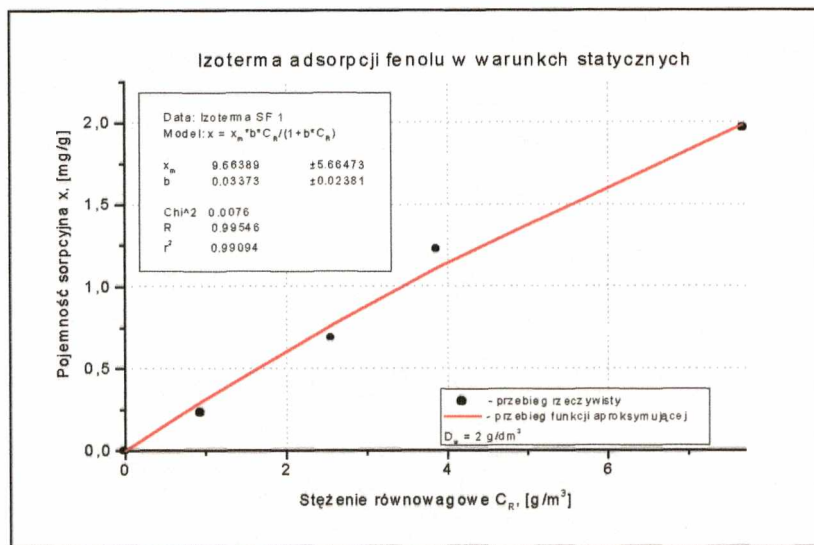
Rysunek 26. Krzywe kinetyczne sorpcji substancji humusowych, mierzonych natężeniem barwy, w warunkach z mieszaniem (warunki dynamiczne) i bez mieszania zawartości reaktora (warunki statyczne), stała dawka adsorbentu, różne stężenia adsorbentu



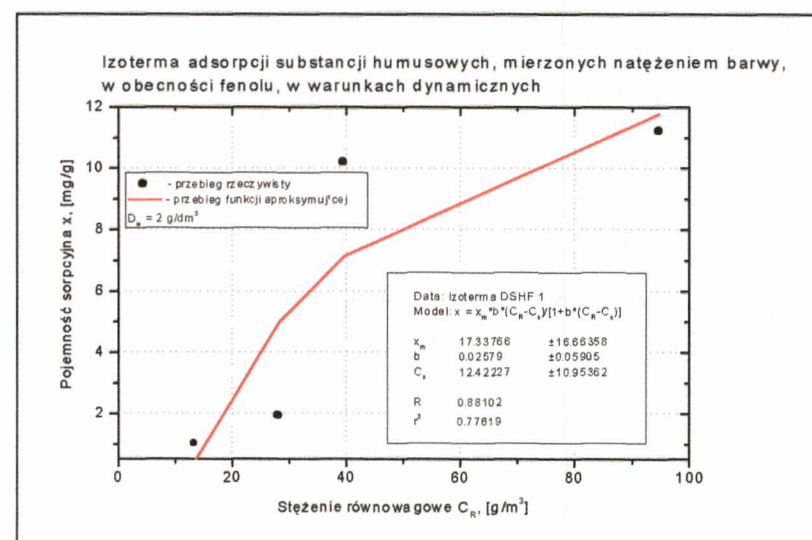
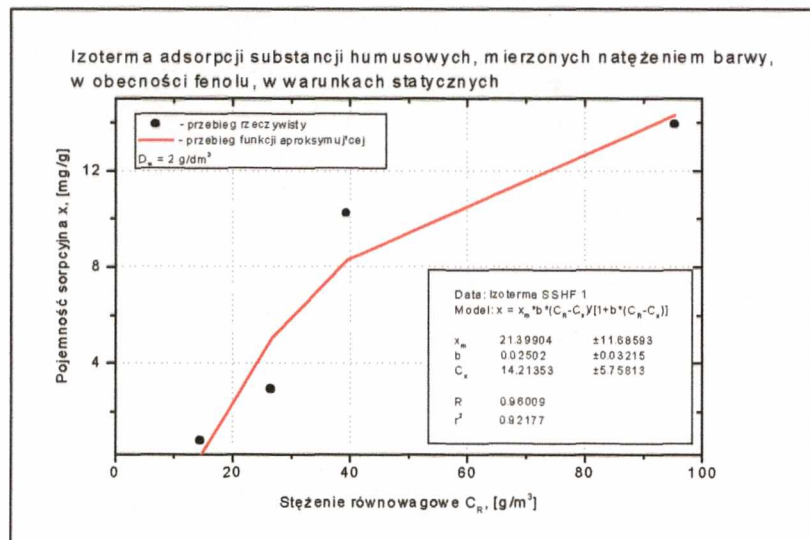
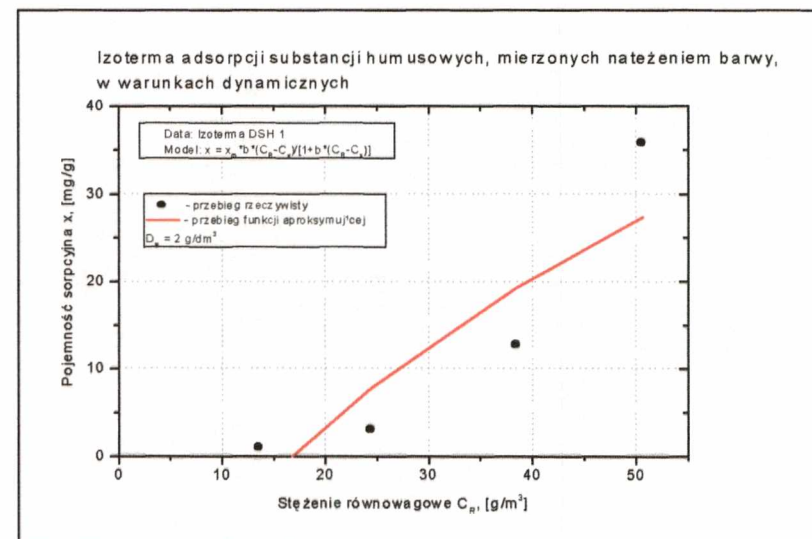
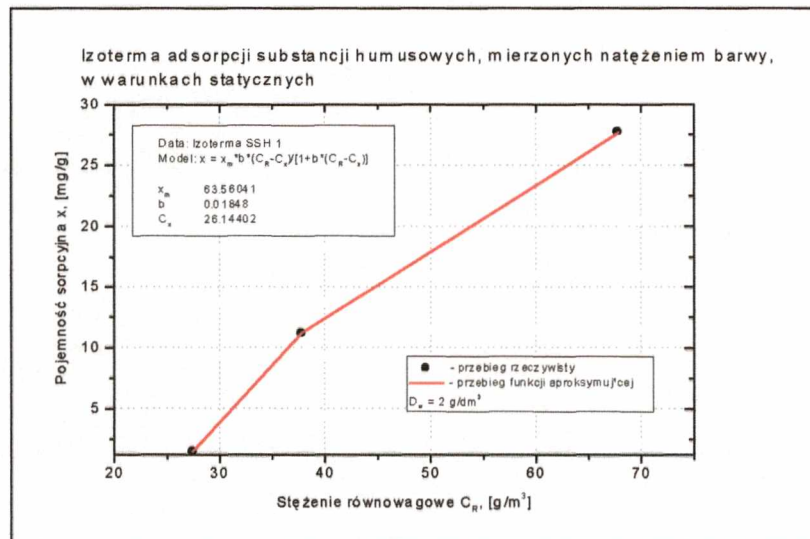
Rysunek 27. Krzywe kinetyczne sorpcji fenolu i substancji humusowych, mierzonych natężeniem barwy, w różnych warunkach prowadzenia procesu: stała dawka adsorbentu, różne stężenia początkowe adsorbentu



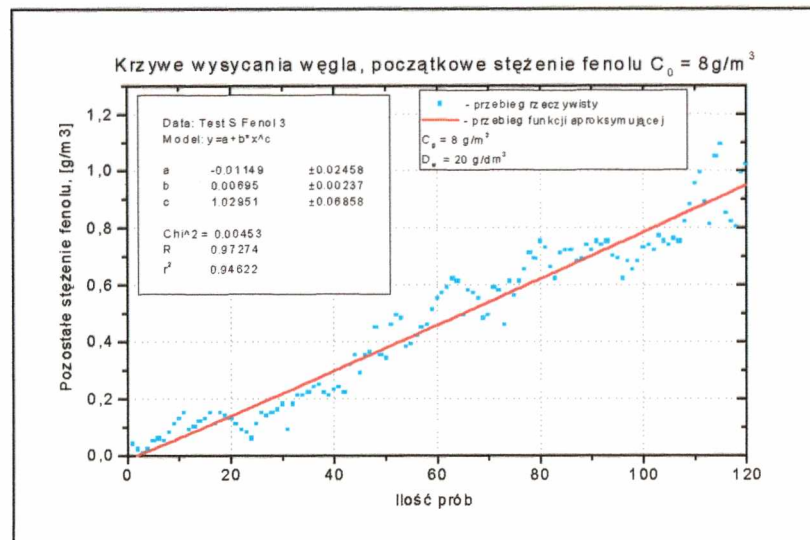
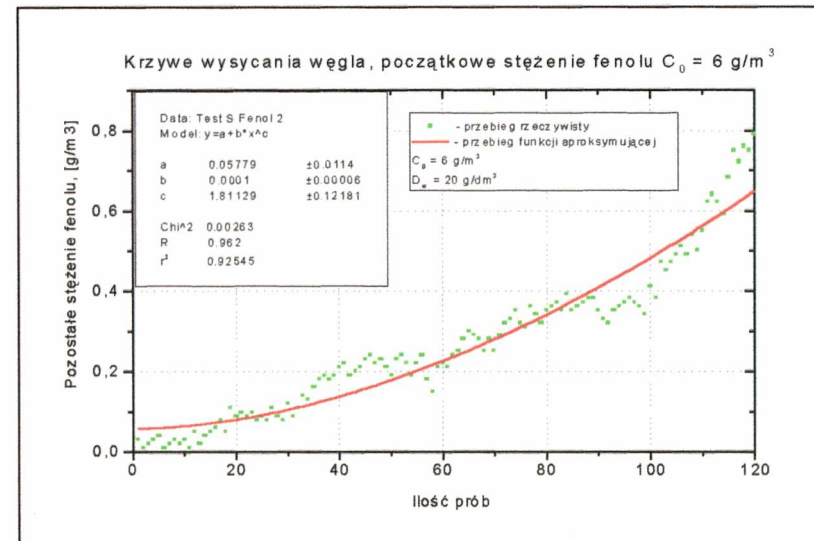
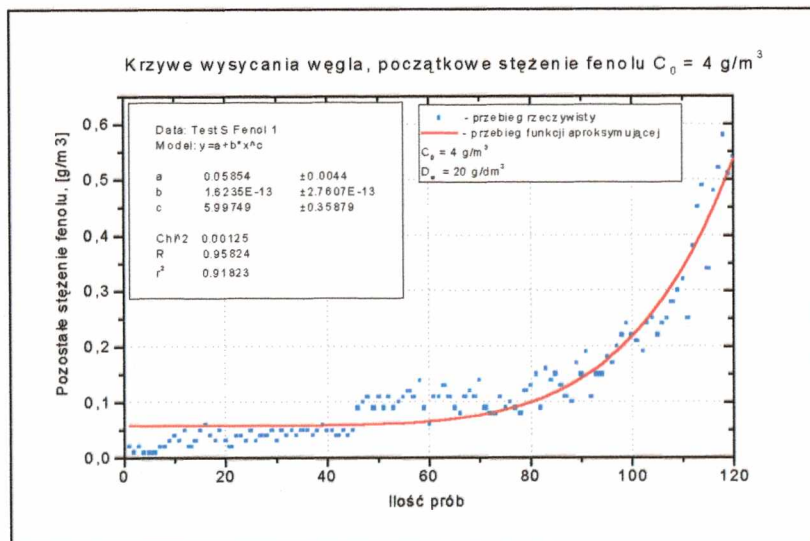
Rysunek 29. Izotermy adsorpcji fenolu w różnych warunkach prowadzenia procesu

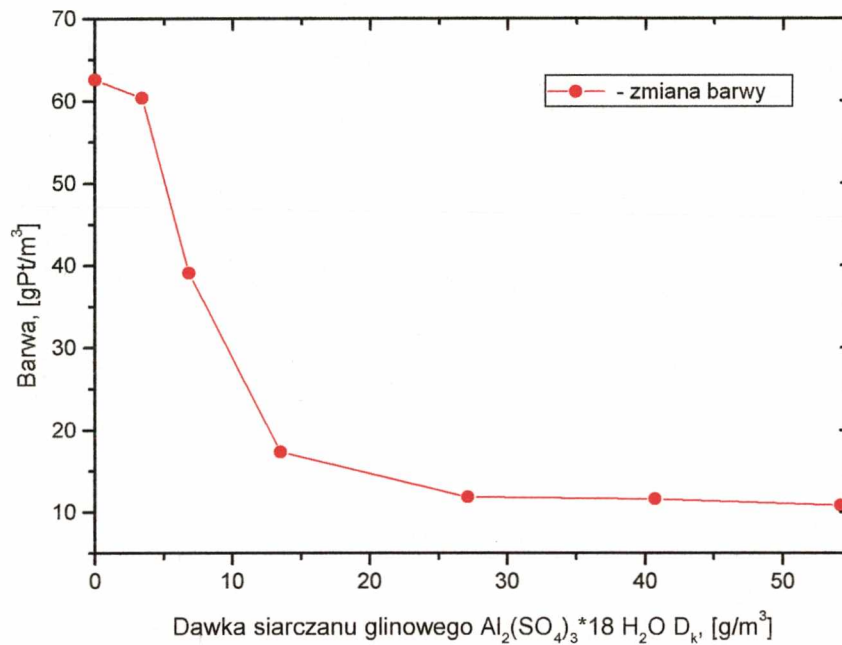


Rysunek 30. Izotermy adsorpcji substancji humusowych, mierzonych natężeniem barwy, w różnych warunkach prowadzenia procesu

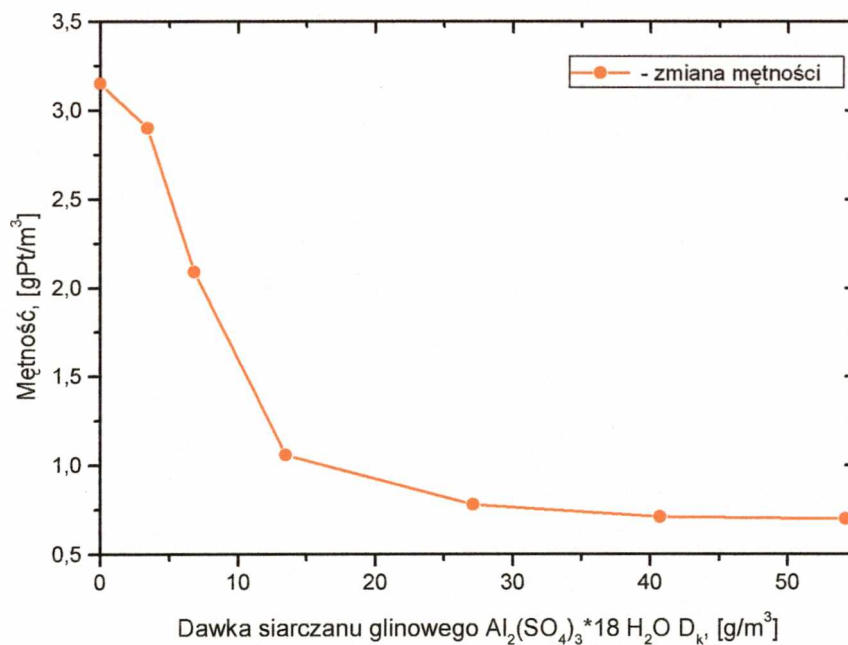


Rysunek 31. Krzywe wysycania węgla aktywnego w warunkach bez mieszania zawartości reaktora, z doprowadzaniem świeżego adsorbatu do układu, różne początkowe stężenia fenolu

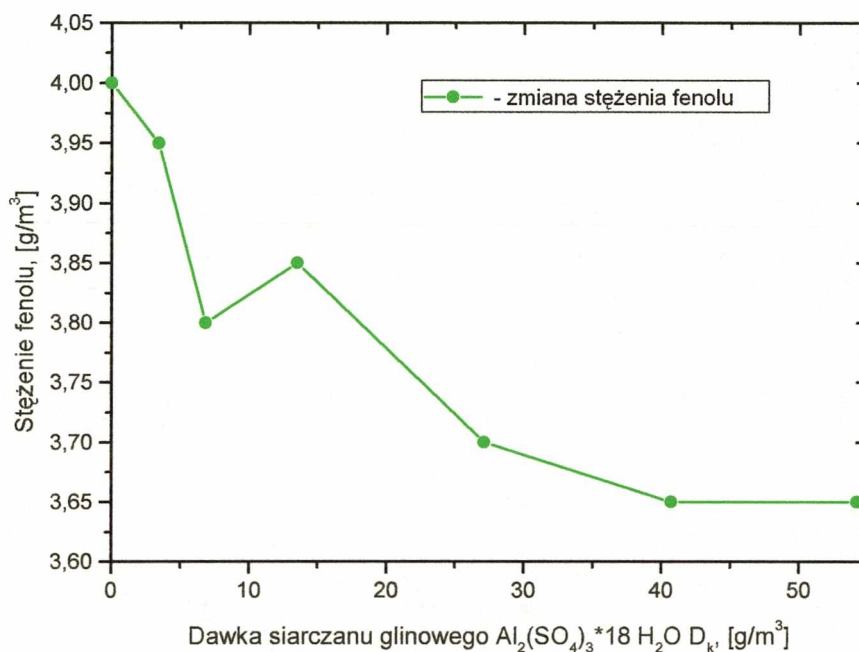




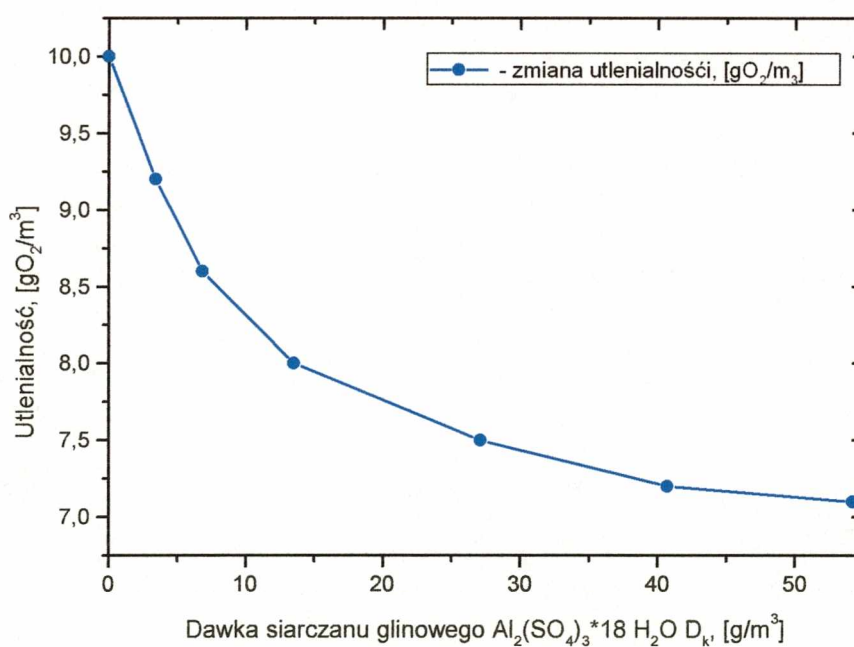
Rysunek 32. Wpływ wielkości dawki koagulantu na skuteczność usuwania barwy w procesie koagulacji objętościowej roztworu modelowego o $B_0 = 60 \text{ g Pt}/\text{m}^3$



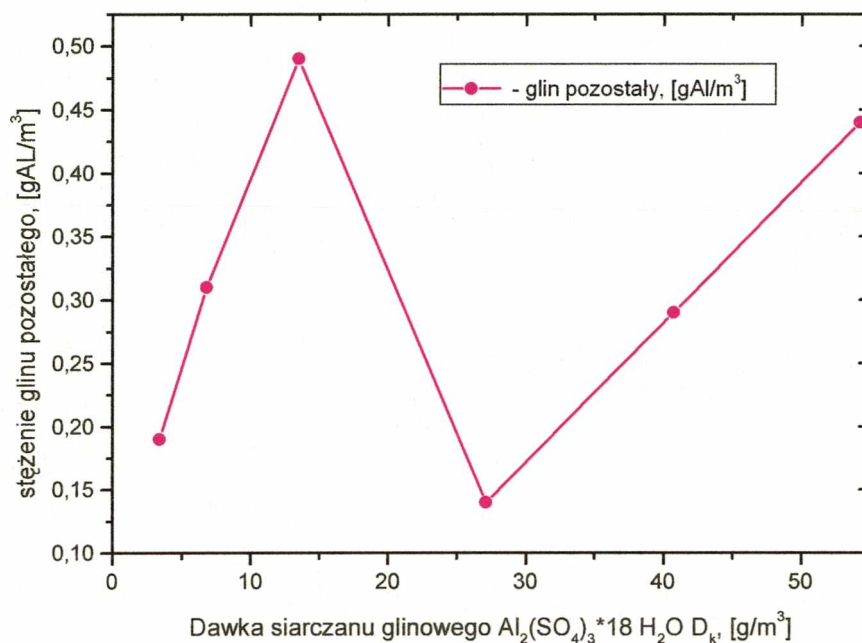
Rysunek 33. Wpływ wielkości dawki koagulantu na skuteczność usuwania mętności w procesie koagulacji objętościowej roztworu modelowego o $B_0 = 60 \text{ g Pt}/\text{m}^3$



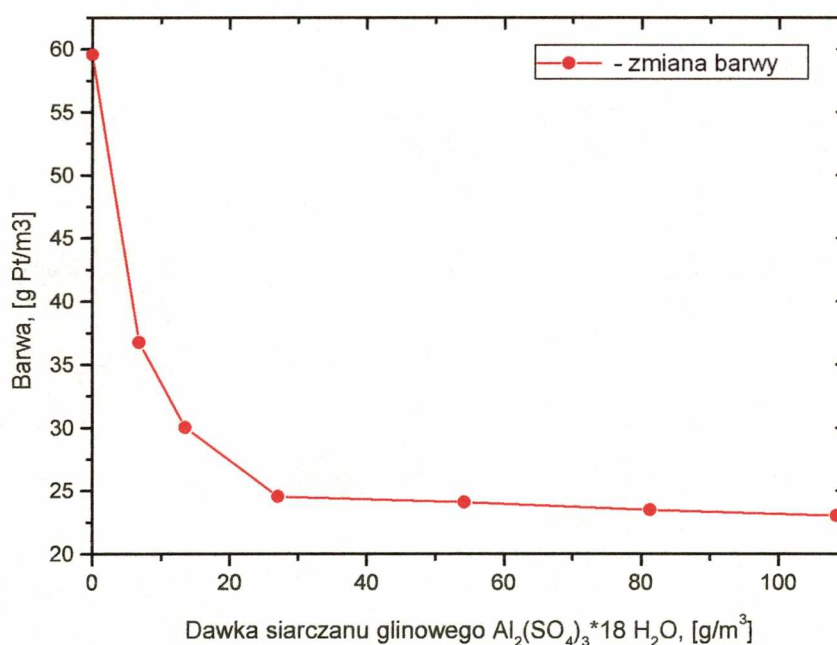
Rysunek 34. Wpływ wielkości dawki koagulantu na skuteczność usuwania fenolu w procesie koagulacji objętościowej roztworu modelowego o $B_0 = 60 \text{ g Pt/m}^3$



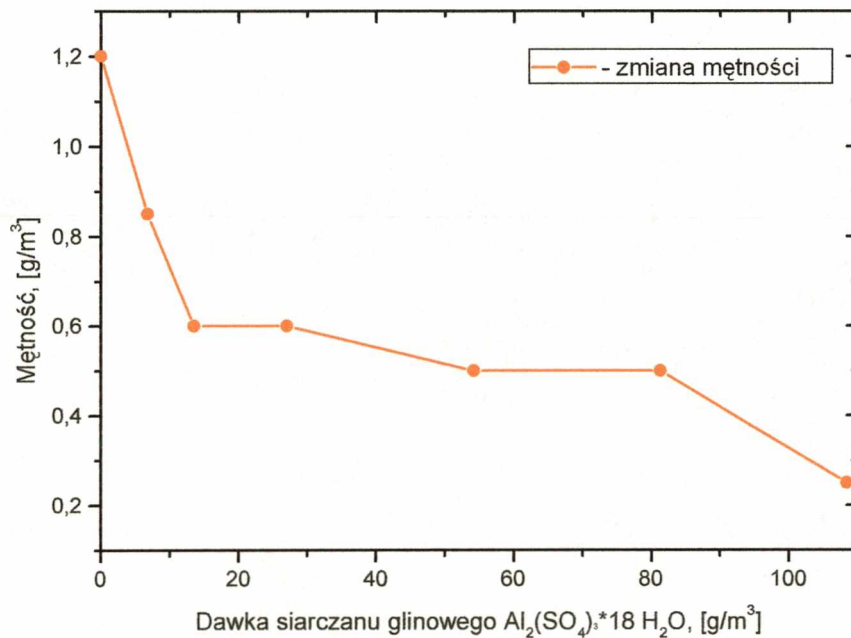
Rysunek 35. Wpływ wielkości dawki koagulantu na skuteczność zmniejszenia utlenialności w procesie koagulacji objętościowej roztworu modelowego o $B_0 = 60 \text{ g Pt/m}^3$



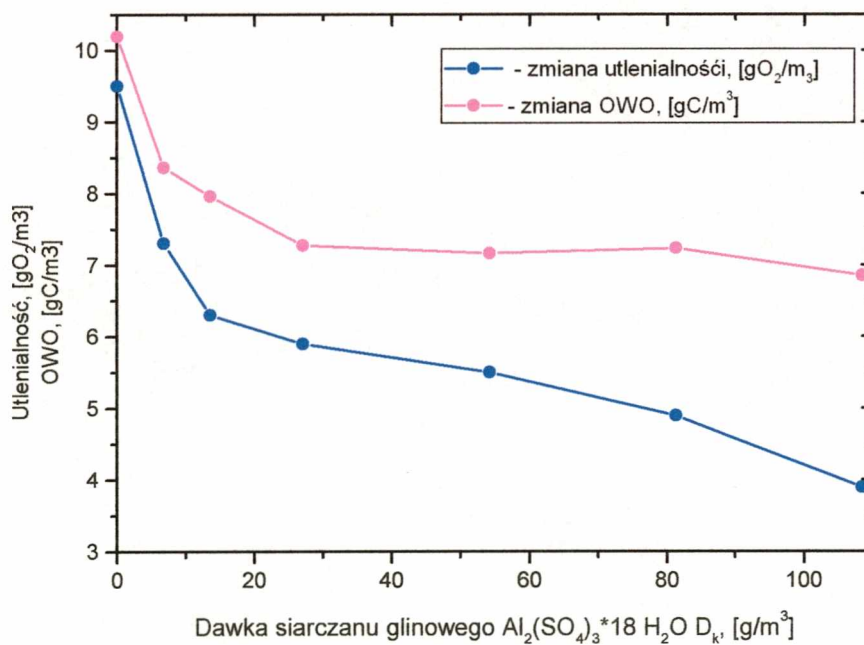
Rysunek 36. Wpływ wielkości dawki koagulantu na ilość glinu pozostałego po procesie koagulacji objętościowej roztworu modelowego o $B_0 = 60 \text{ g Pt/m}^3$



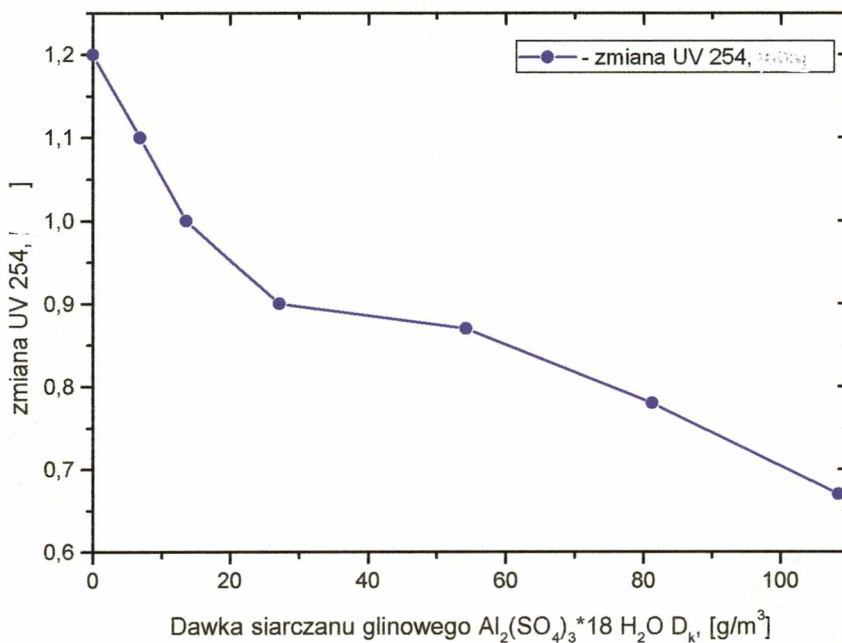
Rysunek 37. Wpływ wielkości dawki koagulantu na skuteczność usuwania barwy w procesie koagulacji objętościowej naturalnej wody podziemnej



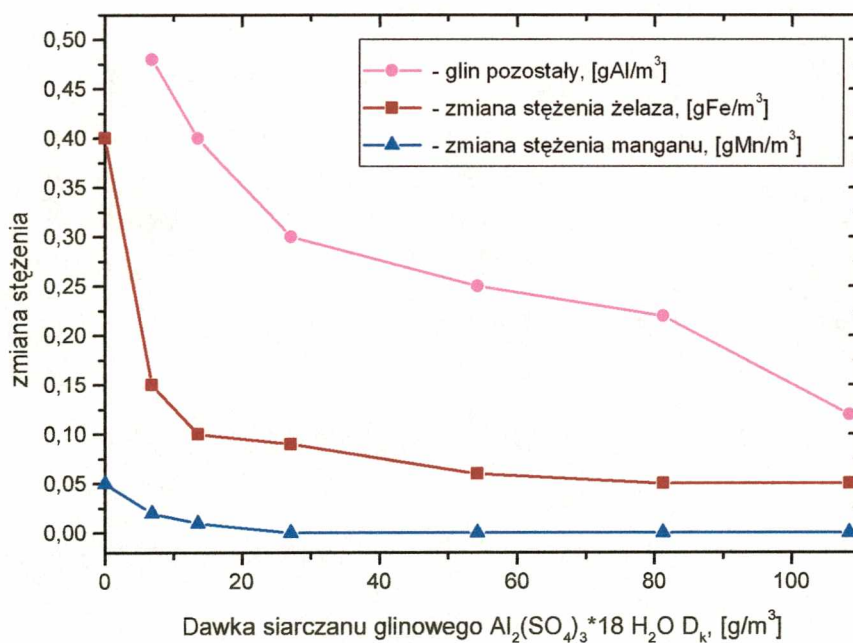
Rysunek 38. Wpływ wielkości dawki koagulantu na skuteczność usuwania mętności w procesie koagulacji objętościowej naturalnej wody podziemnej



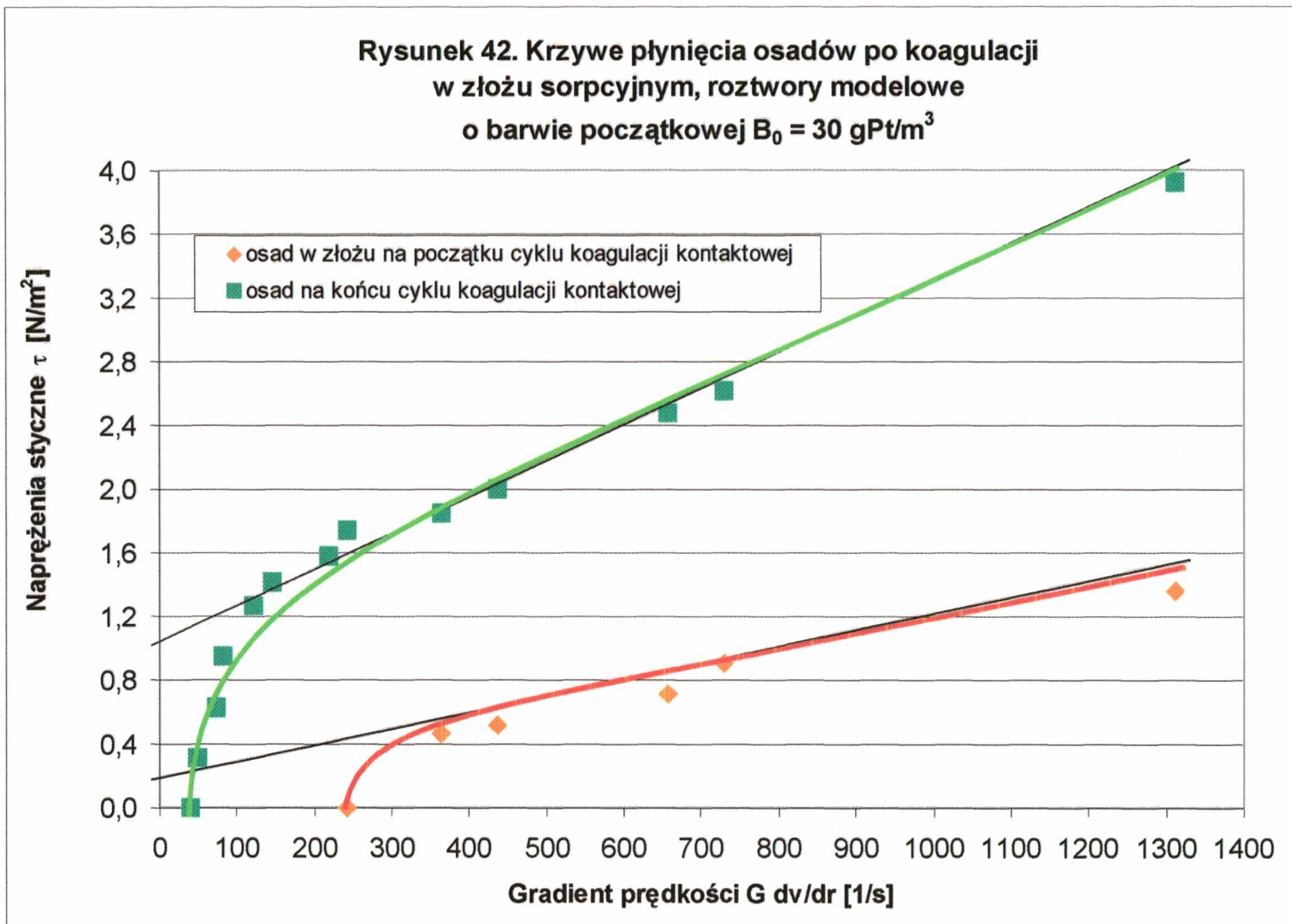
Rysunek 39. Wpływ wielkości dawki koagulantu na skuteczność usuwania OWO i zmniejszenia utlenialności w procesie koagulacji objętościowej naturalnej wody podziemnej



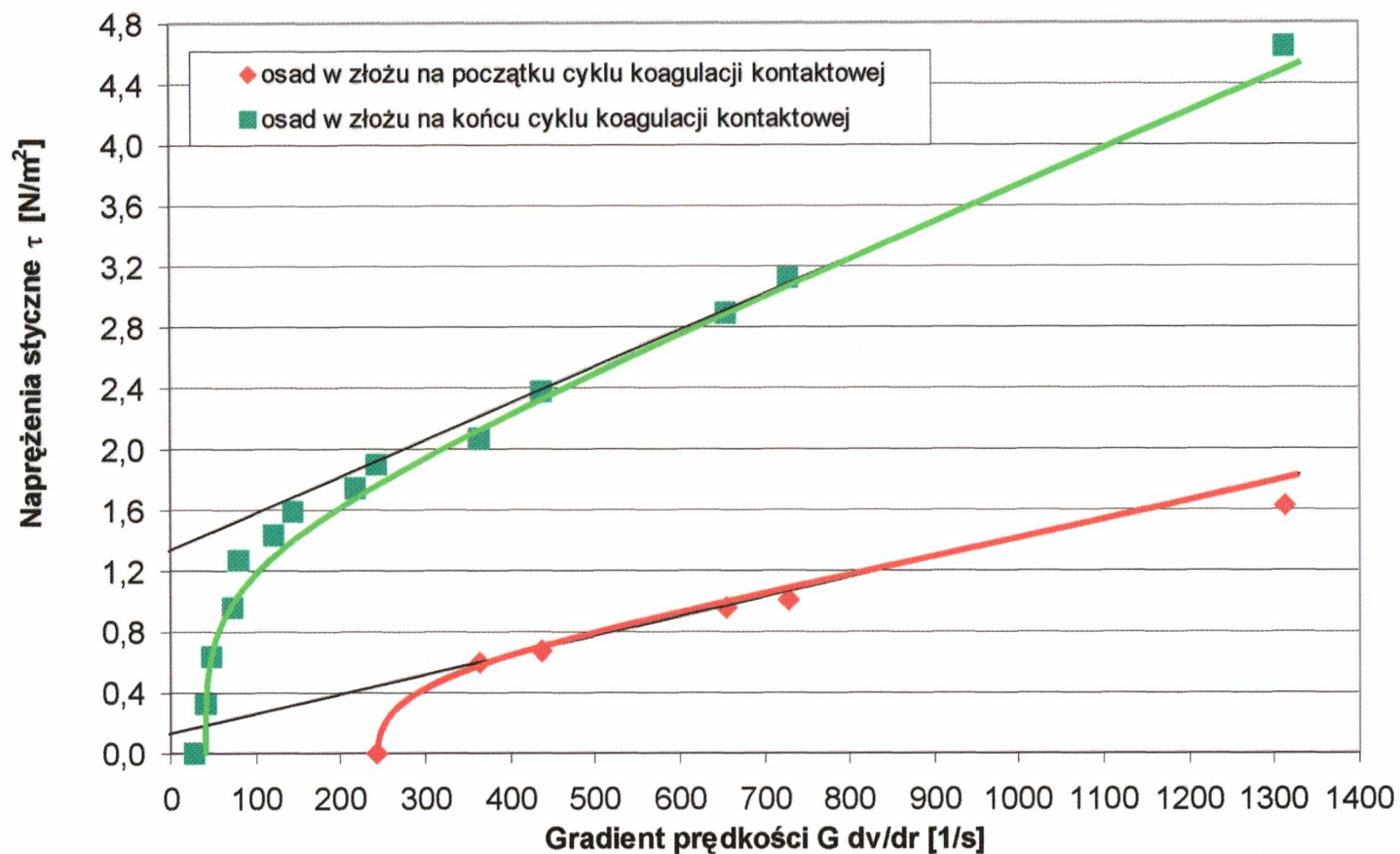
Rysunek 40. Wpływ wielkości dawki koagulantu na skuteczność usuwania związków organicznych mierzonych jako UV 254, w procesie koagulacji objętościowej naturalnej wody podziemnej

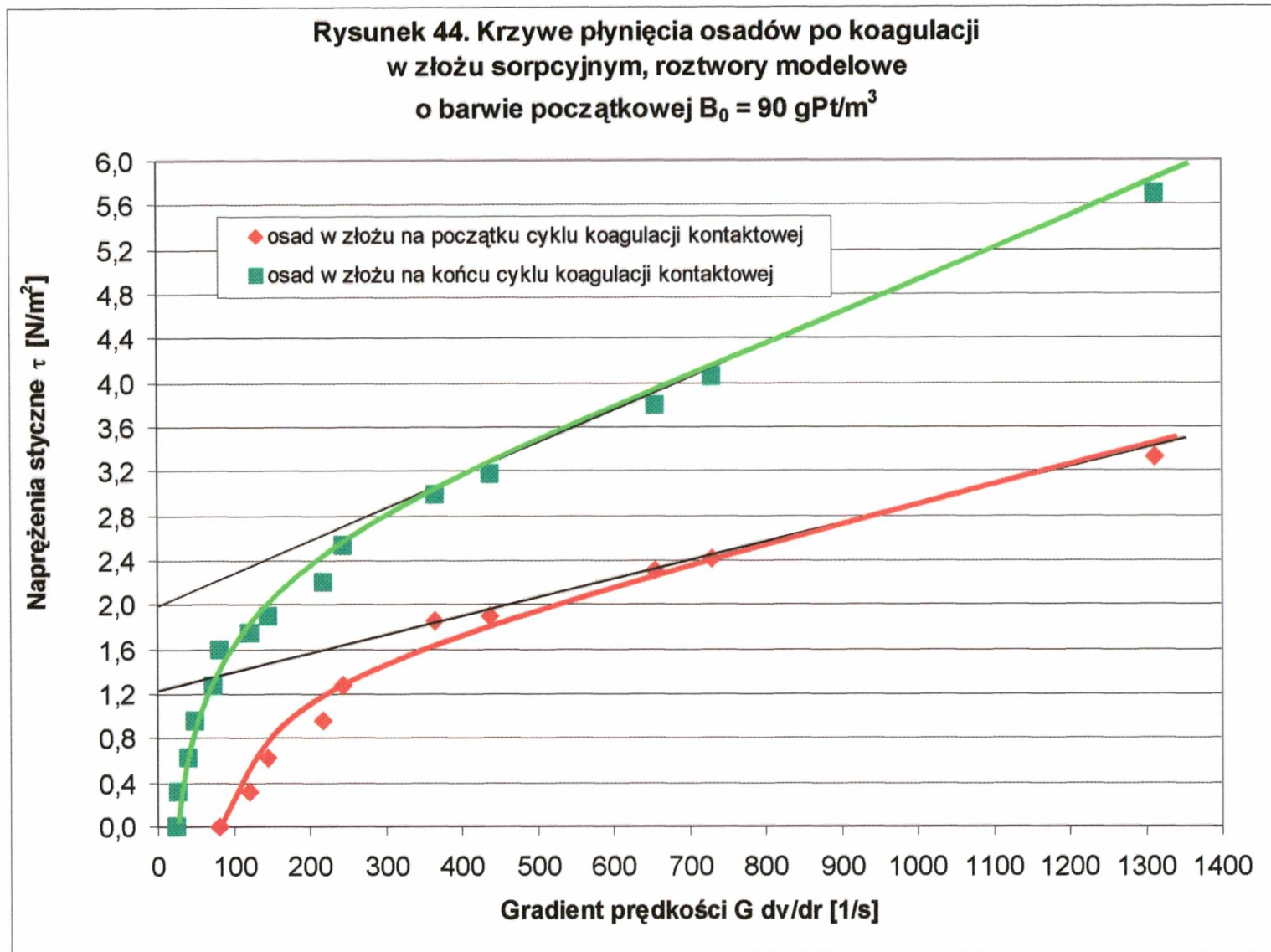


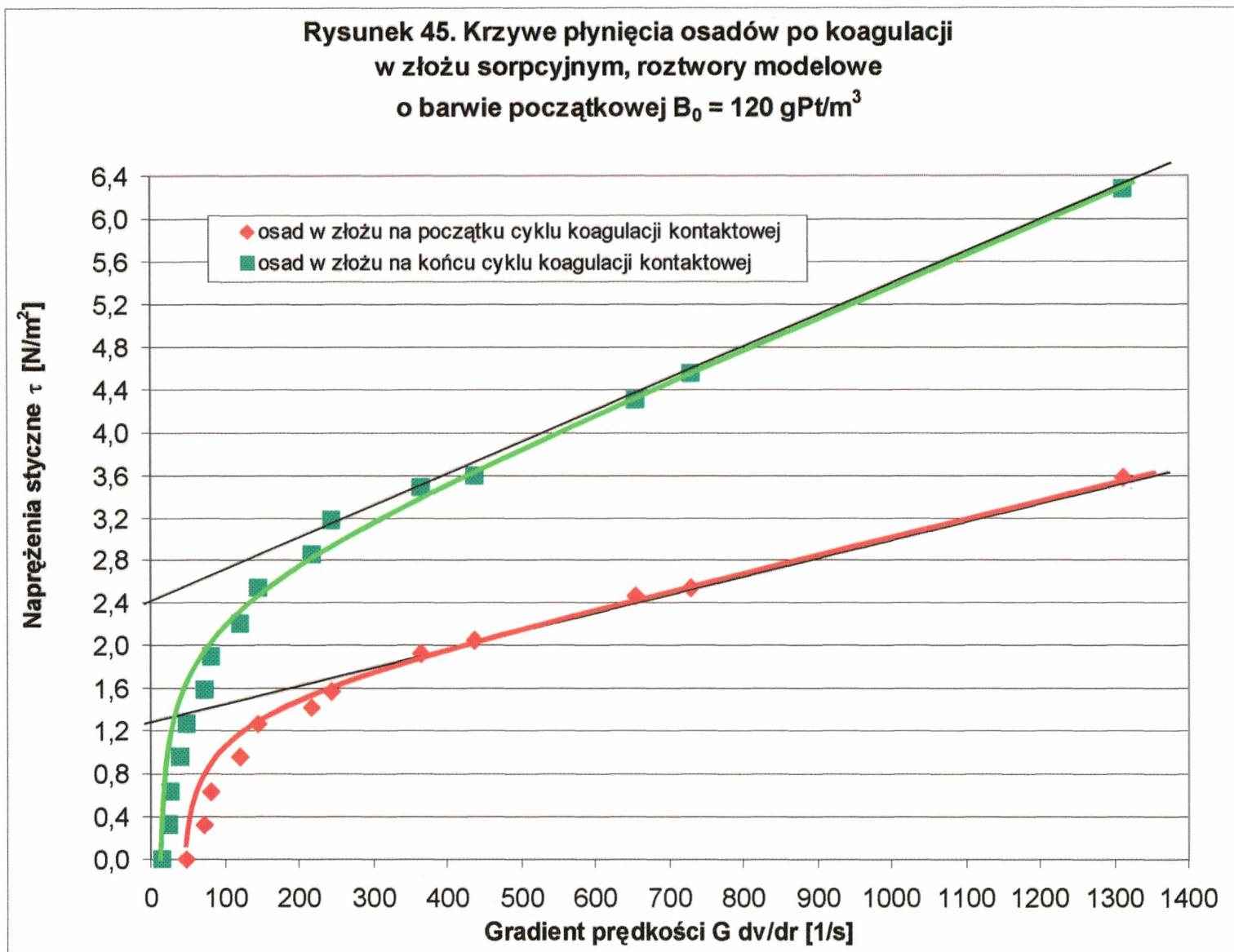
Rysunek 41. Wpływ wielkości dawki koagulantu na skuteczność usuwania żelaza całkowitego i manganu w procesie koagulacji objętościowej naturalnej wody podziemnej oraz na ilość glinu pozostałego po procesie koagulacji objętościowej naturalnej wody podziemnej

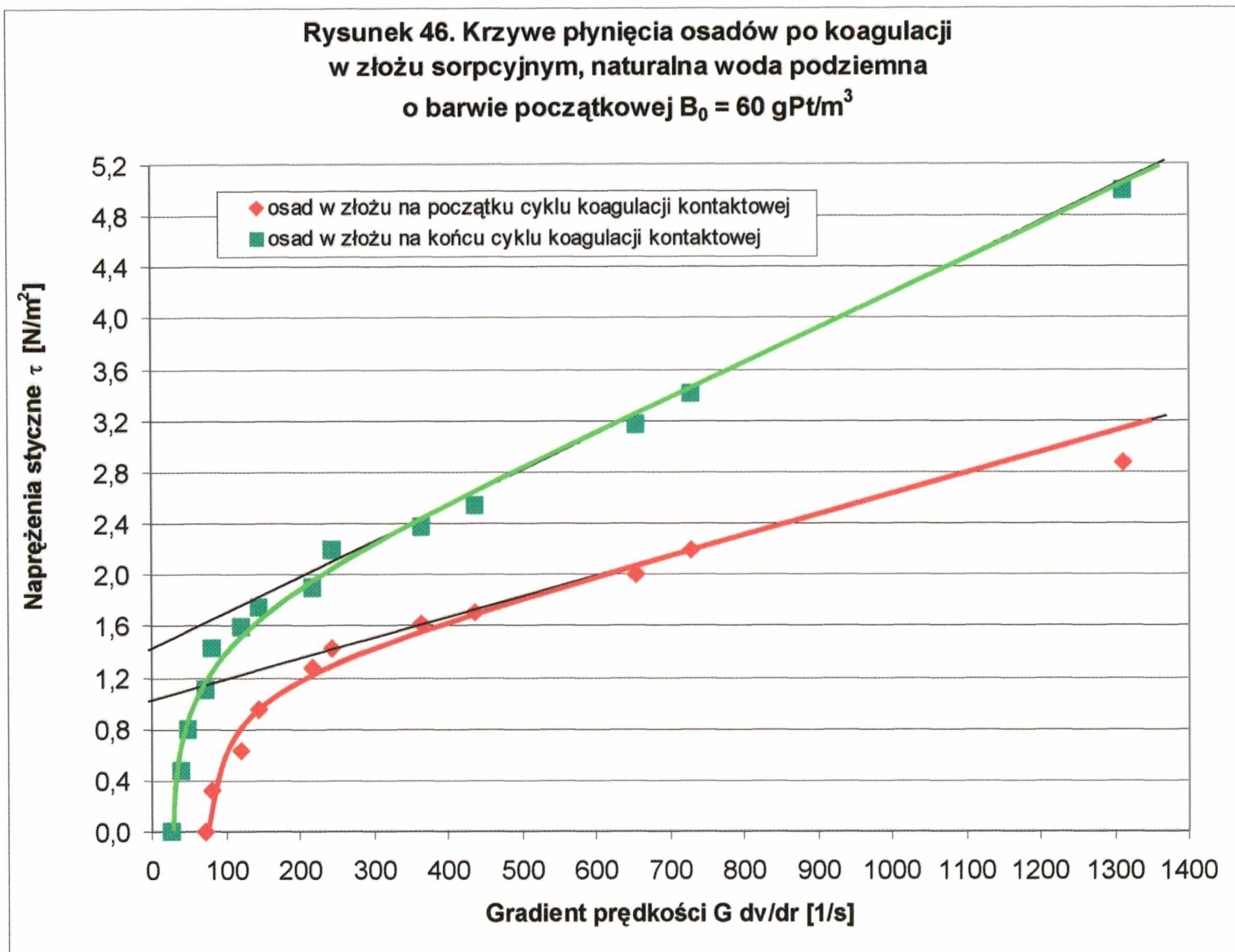


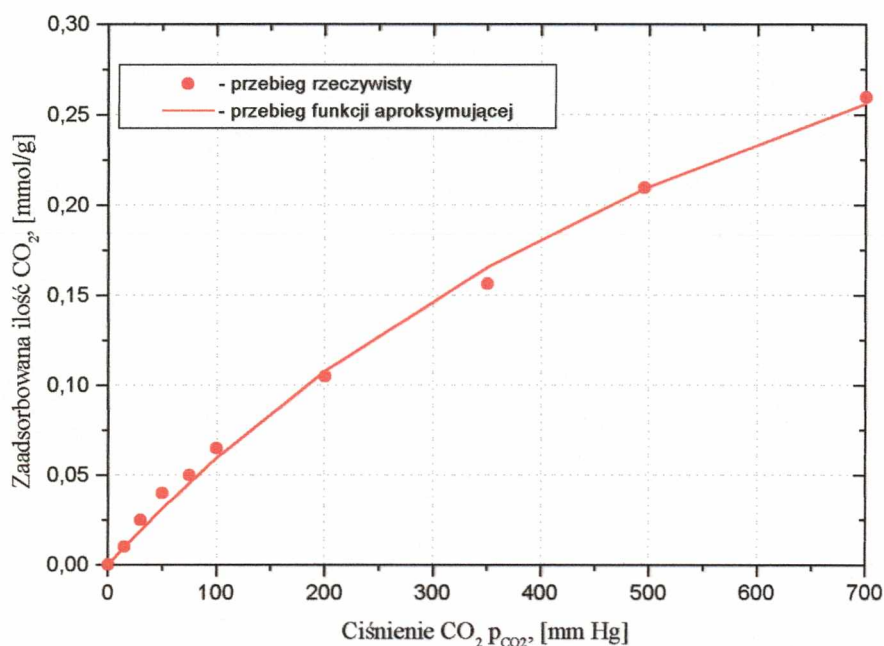
Rysunek 43. Krzywe płynięcia osadów po koagulacji
w złożu sorpcyjnym, roztwory modelowe
o barwie początkowej $B_0 = 60 \text{ gPt/m}^3$



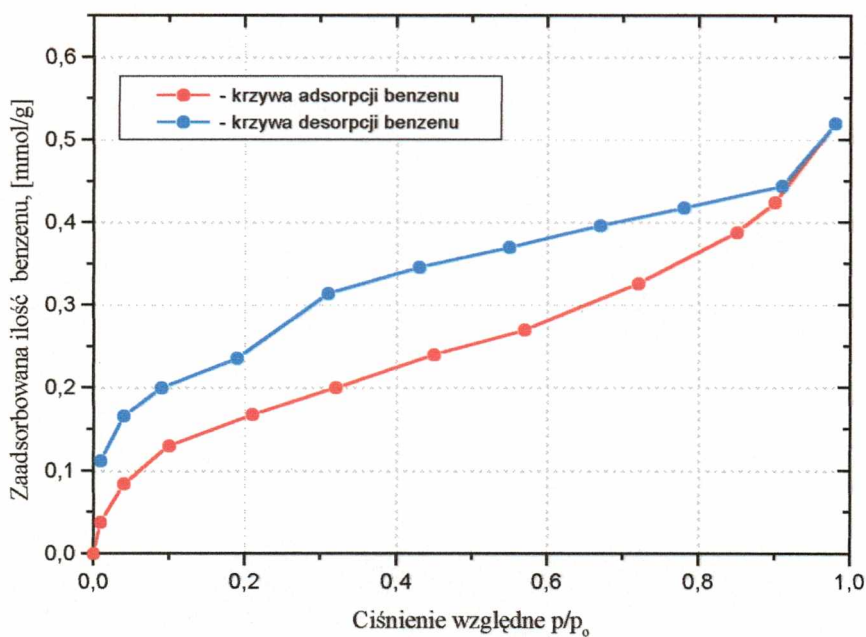




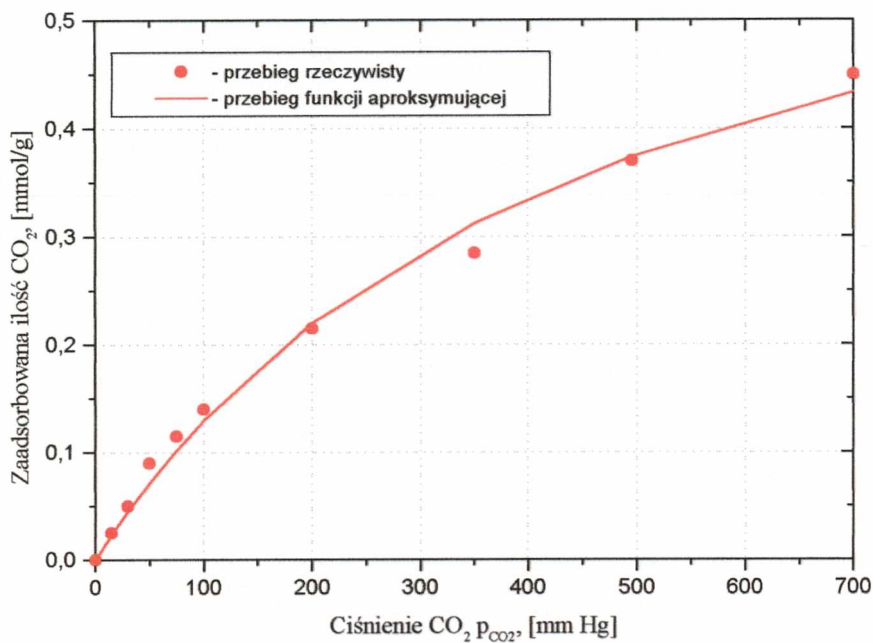




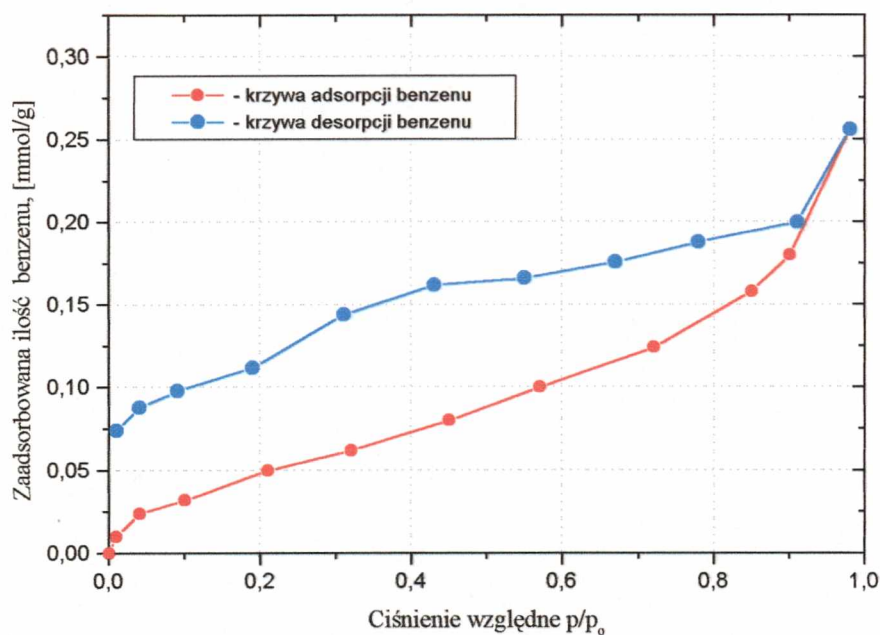
Rysunek 47. Przebieg izotermy adsorpcji dwutlenku węgla na osadzie pokoagulacyjnym
(woda o barwie początkowej $B_0 = 30 \text{ g Pt/m}^3$)



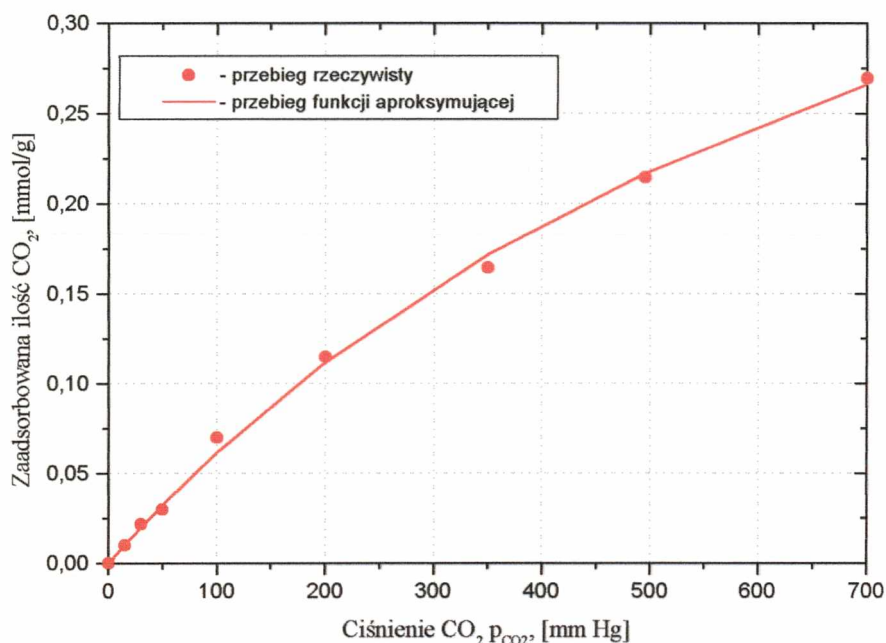
Rysunek 48. Przebieg izotermy adsorpcji i desorpcji benzenu na osadzie pokoagulacyjnym
(woda o barwie początkowej $B_0 = 30 \text{ g Pt/m}^3$)



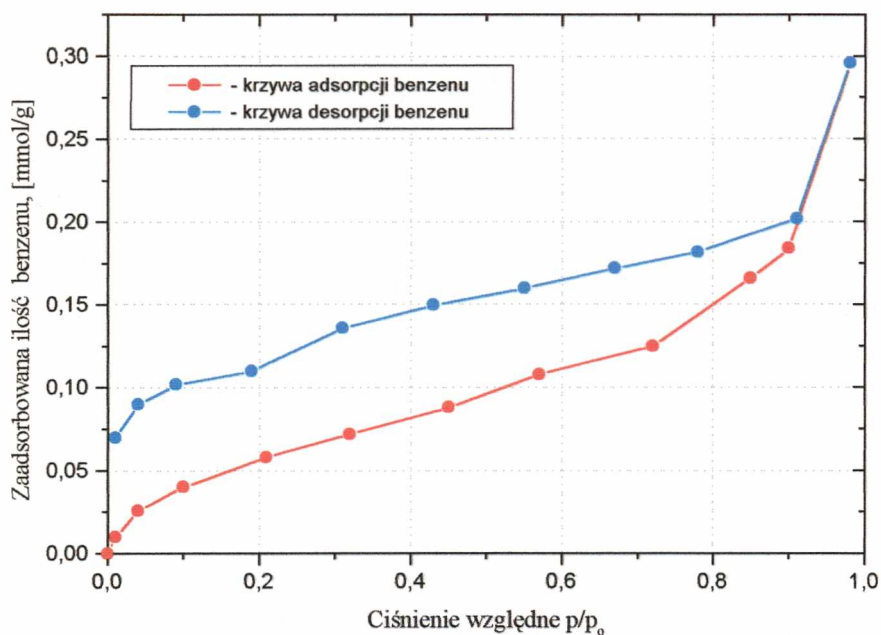
Rysunek 49. Przebieg izotermy adsorpcji dwutlenku węgla na osadzie pokoagulacyjnym
(woda o barwie początkowej $B_0 = 60 \text{ g Pt/m}^3$)



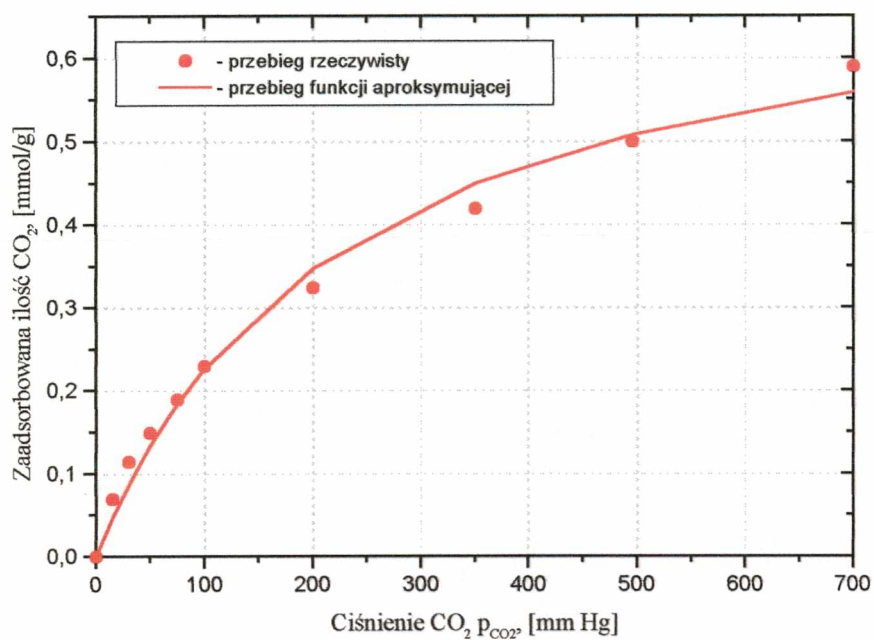
Rysunek 50. Przebieg izotermy adsorpcji i desorpcji benzenu na osadzie pokoagulacyjnym
(woda o barwie początkowej $B_0 = 60 \text{ g Pt/m}^3$)



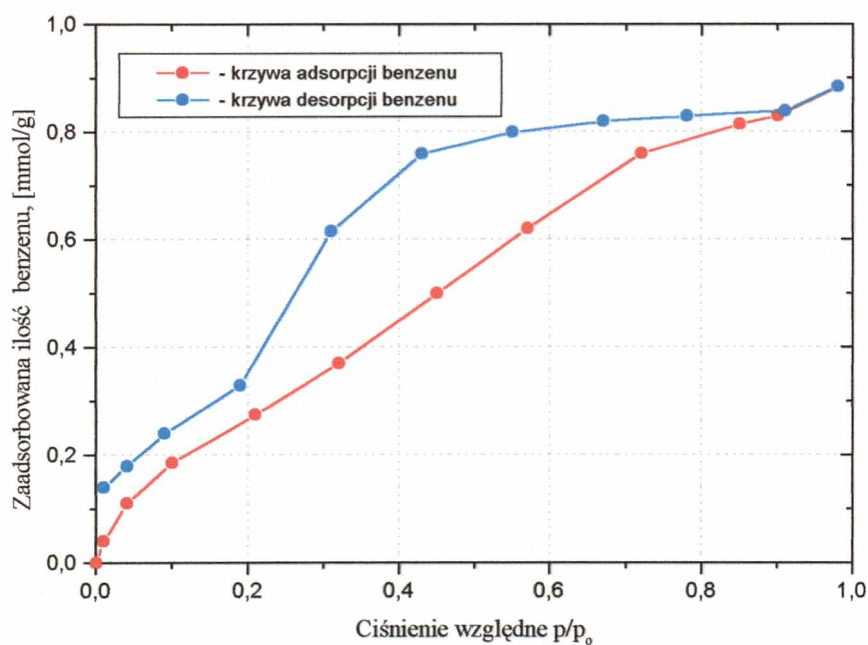
Rysunek 51. Przebieg izotermy adsorpcji dwutlenku węgla na osadzie pokoagulacyjnym
(woda o barwie początkowej $B_0 = 120 \text{ g Pt/m}^3$)



Rysunek 52. Przebieg izotermy adsorpcji i desorpcji benzenu na osadzie pokoagulacyjnym
(woda o barwie początkowej $B_0 = 120 \text{ g Pt/m}^3$)



Rysunek 53. Przebieg izotermy adsorpcji dwutlenku węgla na osadzie pokoagulacyjnym (naturalna woda podziemna o barwie początkowej $B_0 = 60 \text{ g Pt/m}^3$)



Rysunek 54. Przebieg izotermy adsorpcji i desorpcji benzenu na osadzie pokoagulacyjnym (naturalna woda podziemna o barwie początkowej $B_0 = 60 \text{ g Pt/m}^3$)

Obliczenie ilości fenolu zaadsorbowanego na powierzchni kłaczek osadu podczas przepływu przez warstwę osad zawieszonego

czas :=

0

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

fenol :=

4.15

3.11

3.01

2.98

3.05

3.11

3.12

3.07

3.2

3.15

3.15

3.11

3.1

$c_0 := 4.15 \cdot \frac{\text{mg}}{\text{L}}$

powierzchnia złoża

$A := \pi \cdot \frac{0.037^2}{4} \text{ m}^2$

$A = 1.075 \times 10^{-3} \text{ m}^2$

prędkość przepływu wody

$v_{\text{wody}} := 5.5 \cdot \frac{\text{m}}{\text{h}}$

$s := 0, 0.001 \dots 0.1$

natężenie przepływu wody

$V := A \cdot v_{\text{wody}}$

$V = 5.914 \times 10^{-3} \frac{\text{m}^3}{\text{h}}$

$\text{woda} := \text{czas} \cdot h \cdot V$

objętość przefiltrowanej wody

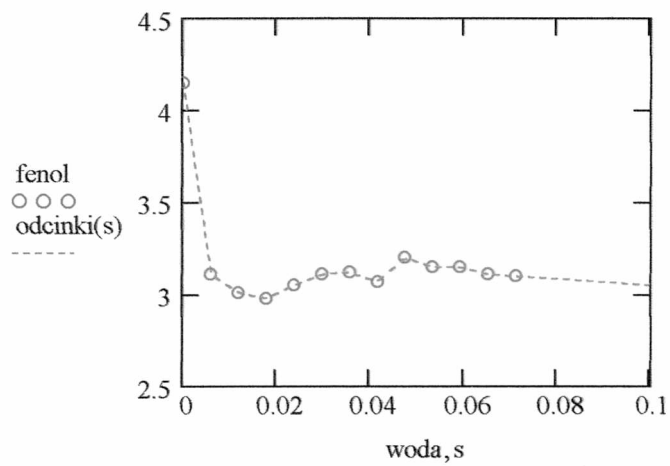
	0
0	0
1	5.914 · 10 ⁻³
2	0.012
3	0.018
4	0.024
5	0.03
6	0.035
7	0.041
8	0.047
9	0.053
10	0.059
11	0.065
12	0.071

woda = m³

połączenie punktów odcinkami $\text{linia}(s) := \text{linterp}\left(\text{woda}, \text{fenol} \cdot \frac{\text{mg}}{0.001\text{m}^3}, s\right)$

$$\text{fenolzaadsorb} := \int_{0 \cdot \text{m}^3}^{0.071 \cdot \text{m}^3} c_0 - \text{linia}(s) \, ds \qquad \text{fenolzaadsorb} = 74,721 \text{ mg}$$

$\text{odcinki}(s) := \text{linterp}(\text{woda}, \text{fenol}, s)$



Zmiany stężenia fenolu podczas sorpcji na osadzie zawieszonym