

Alicja PUSZKAREWICZ
Jadwiga KALETA
Dorota PAPCIAK
Politechnika Rzeszowska

ZASTOSOWANIE ZŁÓŻ DIATOMITOWYCH DO USUWANIA BARWY Z ROZTWORÓW WODNYCH

Artykuł przedstawia rezultaty badań nad wykorzystaniem adsorpcyjnych właściwości złóż diatomitowych do usuwania barwy specyficznej (błękit metylowy) i naturalnej (substancje humusowe) z roztworów wodnych. Badania wykonywane były dla stężeń początkowych $C_1 = 30 \text{ mg/dm}^3$ i $C_2 = 60 \text{ mg/dm}^3$. Złóża diatomitowe okazały się efektywne w usuwaniu barwy specyficznej, w przypadku której uzyskano całkowite usunięcie z roztworu, a pojemności adsorpcyjne złóża diatomitowego były kilkakrotnie wyższe niż dla barwy naturalnej. Wprowadzenie koagulacji powierzchniowej przy zastosowaniu koagulantu siarczanu glinu ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) znacznie zwiększyło skuteczność usuwania barwy naturalnej.

1. Wstęp

Barwa wód naturalnych najczęściej jest spowodowana obecnością związków humusowych, torfu, planktonu, różnych roślin, garbników, naturalnych związków żelaza i manganu oraz ścieków przemysłowych.

W wodach podziemnych substancje humusowe występują głównie jako kwasy huminowe i ich sole. Ich stężenie w zależności od charakteru środowiska wodonośnego mieści się w zakresie od kilku do kilkuset g/m^3 . Ilości te przewyższają zatem znacznie stężenia stwierdzone w wodach śródlądowych, morskich oraz powierzchniowych z terenów torfowisk, wynoszące odpowiednio od 0,0 do ok. $58,0 \text{ g/m}^3$. Związki te jako formy chemiczne czyste nie są szkodliwe dla ludzi i zwierząt. Niekorzystne oddziaływanie na organizmy żywe wykazują wówczas, gdy tworzą kompleksowe połączenia z metalami ciężkimi oraz toksycznymi związkami organicznymi pochodzenia antropogenicznego [3].

Wody powierzchniowe bywają często zabarwione od odcieni lekko żółtych do koloru mocnej herbaty. Wykazują one znaczne zabarwienie wskutek wymywania związków humusowych z gleby oraz biochemicznego rozkładu obumarłych organizmów wodnych reprezentowanych zarówno przez florę, jak i faunę [8].

Obecność substancji humusowych w wodach powierzchniowych sprzyja ich eutrofizacji i zakwaszeniu oraz obniża ich jakość pod względem higieniczno-sanitarnym. Jest to spowodowane nadawaniem wodzie brązowego zabarwienia, które pogarsza jej cechy organoleptyczne i ogranicza jej przydatność na cele gospodarcze. W obecności wymienionych wcześniej związków w wodzie poddawanej chlorowaniu powstają tróchlorometany (THM) o działaniu mutagenym i kancerogennym [3, 8].

Wody zanieczyszczone ściekami przemysłowymi, np. z fabryk włókienniczych, papieru, lakierów, przetwórstwa owocowo-warzywnego i inne, charakteryzują się specyficzną zmienioną barwą, spowodowaną barwnikami naturalnymi (np. barwnik indygo) lub sztucznymi (anilinowymi bądź akrydynowymi) [2].

Znanych jest kilka metod usuwania barwy z wody. Na ogół układy technologiczne uzdatniania barwnych wód oparte są na procesach koagulacji, filtracji, utlenianiu chemicznym, sorpcji, wymianie jonowej czy filtracji membranowej [5, 6].

Jedne ze skuteczniejszych, prostszych i powszechnie stosowanych metod to: koagulacja i sorpcja. Stosowanymi sorbentami mogą być: węgiel aktywny, koks, zeolity, diatomity i inne [1, 7].

Przedstawione w niniejszej pracy badania technologiczne z zastosowaniem filtracji na złożach diatomitowych pozwoliły na ocenę przebiegu usuwania z wody barwy naturalnej (pochodzącej od związków humusowych) i specyficznej (błękitu metylenowego) w procesie sorpcji.

2. Materiały i metodyka

2.1. Charakterystyka użytych materiałów i reagentów

Jako wypełnienie filtrów zastosowano naturalny minerał – diatomit karpacki. Pochodził z rejonu Leszczawki, ze złoża w Jaworniku Ruskim (woj. podkarpackie) [4]. Wykorzystano materiał suszony termicznie w temperaturze 105°C o granulacji 0,5-1,0 mm. Sucha masa diatomitu M wynosiła 210 g.

W procesie koagulacji powierzchniowej jako koagulant podstawowy wykorzystano siarczan glinu $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, a jako środek wspomagający diatomit pylisty o granulacji < 0,15 mm, pochodzący z frakcjonowania diatomitu granulowanego.

Badaniom poddano roztwory modelowe sporządzone na bazie wody destylowanej, do których dodawano błękit metylenowy (roztwór o barwie specyficznej) i substancje humusowe (roztwór o barwie naturalnej). Oznaczeniem kontrolnym dla barwy specyficznej było stężenie błękitu metylenowego (mg/dm^3), jednostką barwy naturalnej skala platynowo-kobaltowa (mgPt/dm^3).

W badaniach zastosowano roztwory o dwóch stężeniach początkowych: $C_1 = 30 \text{ mg/dm}^3$ i $C_2 = 60 \text{ mg/dm}^3$. Odczyn roztworów wynosił 7 pH.

2.2. Sposób przeprowadzenia badań

Całość testów wykonano w warunkach dynamicznych, w procesie filtracji. Zestaw badawczy składał się z kolumny filtracyjnej o średnicy 25 mm, wypełnionej materiałem filtracyjnym o wysokości $h = 50$ cm.

Badania składały się z 3 etapów:

- I etap badań – badania wstępne – określenie optymalnej prędkości filtracji,
- II etap badań – usuwanie barwy specyficznej (błękitu metylenowego) i naturalnej (substancji humusowych) w procesie filtracji na złożu diatomitowym. Filtrację prowadzono do punktu wyczerpania złoża,
- III etap badań – usuwanie barwy naturalnej – koagulacja powierzchniowa na złożu diatomitowym z zastosowaniem koagulantu $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Filtracja prowadzona była do punktu przebiccia złoża.

2.3. Określenie pojemności sorpcyjnej złoża

Dla każdej serii filtracyjnej określono pojemność sorpcyjną w punkcie przebiccia i wyczerpania złoża.

Pojemność sorpcyjną obliczono według wzoru:

$$P = \frac{(F \cdot v \cdot t) \cdot (C_0 - C_K)}{M}, \text{ mg} / \text{g}_{\text{zl}} \quad (1)$$

gdzie: F – pole przekroju złoża, m^2 ,
 v – prędkość filtracji, m/h ,
 t – czas filtracji, h ,
 C_0 – stężenie początkowe barwy, mg/dm^3 ,
 C_K – stężenie końcowe barwy, mg/dm^3
 M – masa diatomitu, g .

Za punkty przebiccia złoża przyjęto $C_p = 15 \text{ mg Pt/dm}^3$, co w odniesieniu do barwy naturalnej jest wartością normatywną dla wody przeznaczonej do spożycia.

3. Wyniki badań i ich omówienie

Głównym celem badań było określenie właściwości sorpcyjnych diatomitu w odniesieniu do usuwania barwy specyficznej i naturalnej. Badania wstępne (etap I) miały na celu określenie skutecznej prędkości filtracji. Przez złożo diatomitowe przepuszczano badane wody o stężeniu początkowym $C_0 = 60 \text{ mg/dm}^3$ z następującymi prędkościami: 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 m/h . Po przefiltrowaniu ok. 6 litrów wody wykonywano oznaczenie barwy. Uzyskane rezultaty przedstawiono w tab. 1.

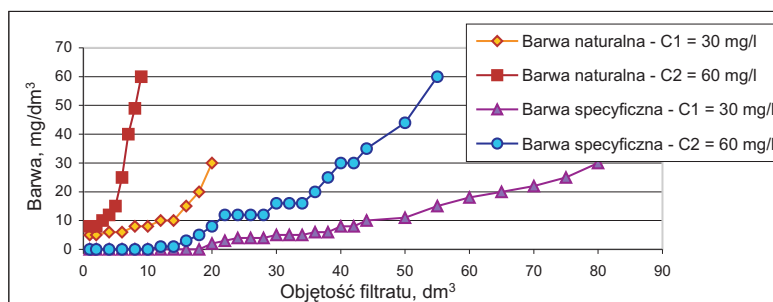
Tabela 1. Wybór optymalnej prędkości filtracji

Prędkość filtracji, m/h	Stężenie barwy specyficznej w filtracie, mg/dm ³	Stężenie barwy naturalnej w filtracie, mgPt/dm ³
8	3,0	35,0
7	3,0	28,0
6	1,0	19,0
5	1,0	15,0
4	0,0	14,0
3	0,0	14,0
2	0,0	12,0

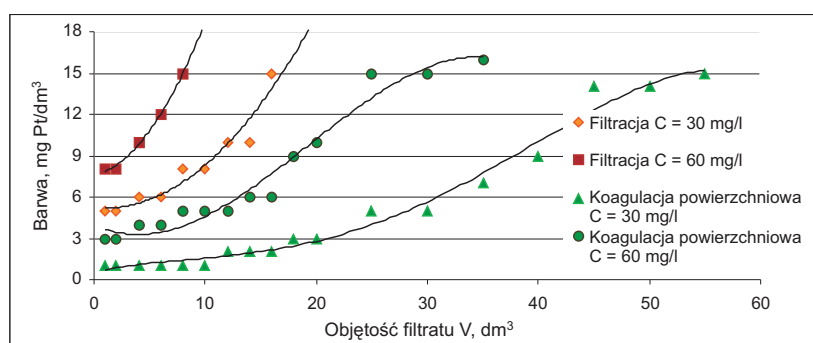
Jako skuteczną prędkość filtracji do usuwania barwy specyficznej przyjęto $v = 4$ m/h, przy której uzyskano całkowite usunięcie barwy. Wyznaczony czas retencji dla tej prędkości wyniósł $t = 0,053$ godz. (3,2 min). Największy efekt usunięcia barwy naturalnej uzyskano dla najmniejszej prędkości filtracji, tj. $v = 2$ m/h, z czasem retencji $t = 6,2$ min. Z takimi prędkościami prowadzono filtrację w II etapie badań.

Adsorpcja związków powodujących barwę na złożach diatomitowych była zróżnicowana i zależała zarówno od rodzaju barwy, jak i od stężenia początkowego adsorbentu. Przebieg filtracji obrazuje rys. 1. Bardzo słabo adsorbowane były związki humusowe odpowiedzialne za barwę naturalną. Filtracje były krótkie, a uzyskane najniższe stężenie końcowe barwy było chwilowe i w odniesieniu do stężenia $C_1 = 30$ mg/dm³ wyniosło $C_k = 5$ mg/dm³, natomiast dla $C_2 = 60$ mg/dm³ zaledwie 8 mg/dm³. Dużo efektywniej, chociaż z krótszym czasem kontaktu, przebiegała adsorpcja barwy specyficznej. W przypadku obu stężeń początkowych błękit metylenowy w pierwszych fazach filtracji usuwany był w całości. Cykle filtracyjne były kilkakrotnie (3- i 4-krotnie) dłuższe niż dla barwy naturalnej. Analizując wpływ stężenia początkowego na proces adsorpcji, można stwierdzić, że dla niższych stężeń początkowych barwy $C_1 = 30$ mg/dm³ adsorpcja była dużo skuteczniejsza, chociaż wyznaczone pojemności adsorpcyjne były nieco niższe (rys. 2.). Filtracja do punktu wyczerpania złóż trwała znacznie dłużej. Uzyskane redukcje barwy były niższe w odniesieniu do barwy naturalnej, a 100% usunięcie barwy specyficznej utrzymywało się prawie dwukrotnie dłużej.

W celu zwiększenia efektywności usuwania barwy naturalnej, spowodowanej obecnością substancji humusowych wprowadzono do procesu filtracji koagulant – siarczan glinu ($Al_2(SO_4)_3$) i realizowano proces koagulacji powierzchniowej. Optymalną dawkę siarczanu glinu dla obu stężeń początkowych barwy dobrano w warunkach przepływowych, filtrując badane wody z założonymi prędkościami i różnymi dawkami koagulantu. Wyniki z tej części badań przedstawia tab. 2.



Rys. 1. Izoplany usuwania barwy na złożach diatomitowych



Rys. 2. Izoplany usuwania barwy naturalnej na złożu diatomitowym

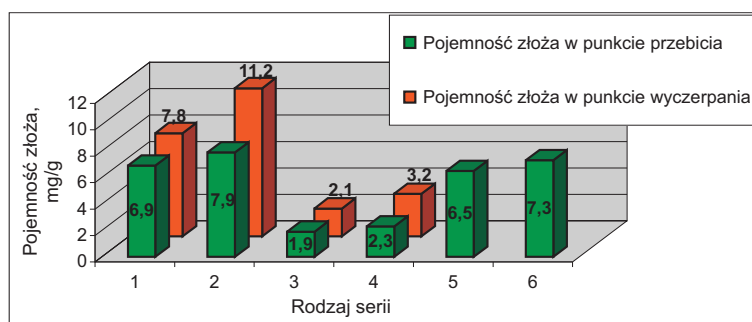
Tabela 2. Określenie optymalnej dawki koagulantu $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

Dawka $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, mg Al/dm^3	Barwa naturalna w wycieku, mg/dm^3	
	$C_1 = 30 \text{ mg}/\text{dm}^3$	$C_2 = 60 \text{ mg}/\text{dm}^3$
1	4	22
2	1	20
3	1	16
4	3	9
5	6	4
6	6	5
7	7	6

Na podstawie uzyskanych wyników, do dalszych badań jako optymalne dawki koagulantu przyjęto: dla stężenia $C_1 = 30 \text{ mg}/\text{dm}^3$ – $2 \text{ mgAl}/\text{dm}^3$, dla $C_2 = 60 \text{ mg}/\text{dm}^3$ – $5 \text{ mgAl}/\text{dm}^3$. Proces koagulacji powierzchniowej prowadzony był do założonego punktu przebiccia złoża, tj. wartości barwy w wycieku $C_k = 15 \text{ mg}/\text{dm}^3$. Rezultaty z III etapu badań przedstawia rys. 2. Filtracja z koagulantem – siarczanem glinu w dawce optymalnej trwała znacznie dłużej i skutkowa

obniżeniem barwy naturalnej przy stężeniu $C_2 = 60 \text{ mg/dm}^3$ do wartości 3 mg Pt/dm^3 . Dla niższego stężenia początkowego $C_1 = 30 \text{ mg/dm}^3$ otrzymano jeszcze większą skuteczność usuwania barwy. Uzyskane stężenie barwy $C_k = 1 \text{ mg Pt/dm}^3$ utrzymywało się blisko 11 godz., a filtracja do punktu przebicia wydłużyła się o blisko 45 godz., przefiltrowano zaś ok. 60 litrów badanej wody.

Porównując efektywność usuwania barwy specyficznej na złożu diatomitowym i naturalnej w procesie koagulacji powierzchniowej (również na złożu diatomitowym), można stwierdzić, że były one równie skuteczne. Świadczą o tym wyznaczone pojemności adsorpcyjne złóż. Porównanie pojemności adsorpcyjnych złóż diatomitowych otrzymanych we wszystkich cyklach filtracyjnych przedstawiono na rys. 3.



Rys. 3. Pojemności złoża diatomitowego: 1 – barwa specyficzna $C_1 = 30 \text{ mg/dm}^3$, 2 – barwa specyficzna $C_2 = 60 \text{ mg/dm}^3$, 3 – barwa naturalna $C_1 = 30 \text{ mg/dm}^3$, 4 – barwa naturalna $C_2 = 60 \text{ mg/dm}^3$, 5 – koagulacja powierzchniowa, barwa naturalna $C_1 = 30 \text{ mg/dm}^3$, 6 – koagulacja powierzchniowa, barwa naturalna $C_2 = 60 \text{ mg/dm}^3$

Najlepsze rezultaty z wszystkich przeprowadzonych cykli filtracyjnych uzyskano przy usuwaniu barwy specyficznej. Pojemności adsorpcyjne złoża diatomitowego zarówno w punkcie przebicia, jak i wyczerpania dla stężenia błękitu metylenowego $C_2 \text{ mg/dm}^3$ były nieco wyższe. Całkowite pojemności złoża mieściły się w przedziale 7,8-11,2 mg/g, w punkcie przebicia uzyskały zaś wartość $P = 6,9$ dla $C_1 = 30 \text{ mg/dm}^3$ i $P = 7,9$ dla $C_2 = \text{mg/dm}^3$.

Analizując otrzymane pojemności adsorpcyjne w odniesieniu do barwy naturalnej, można zauważyć, że sama filtracja przez złożo diatomitowe była najmniej skuteczna. Trwała najkrócej, uzyskane stężenia barwy w wycieku były najwyższe, utrzymywały się bardzo krótko (ok. 2 godz.) i w związku z tym otrzymano najmniejsze pojemności adsorpcyjne złóż (od 1,9 do 3,2 mg/g). Zastosowanie koagulacji powierzchniowej spowodowało znaczne zwiększenie efektywności usuwania barwy naturalnej z uzdatnianej wody. Wytrącone podczas hydrolizy wodorotlenki glinu skutecznie zwiększały powierzchnię sorpcyjną złoża, przez co uzyskiwane podczas filtracji stężenia barwy w wycieku były niższe, czas filtracji dłuższy, a pojemności adsorpcyjne kilkakrotnie wyższe,

porównywalne z pojemnościami otrzymanymi dla barwy specyficznej. Wyniosły one: $P = 6,5 \text{ mg/g}$ dla $C_2 = 60 \text{ mg/dm}^3$ oraz $P = 7,3 \text{ mg/g}$ dla $C_2 = 60 \text{ mg/dm}^3$.

Dużo większa skuteczność adsorpcji barwy specyficznej na diatomitach była spowodowana tym, że błękit metylenowy jest związkiem polarnym o ładunku powierzchniowym dodatnim w obojętnym odczynie wody, przy którym powierzchnia diatomitu zaczyna przybierać ładunek ujemny. Związki humusowe zaś, odpowiedzialne za barwę naturalną, są obdarzone ładunkiem powierzchniowym ujemnym. Stąd też koagulacja solami glinu przyczyniła się do znacznego zwiększenia skuteczności usuwania barwy naturalnej.

4. Wnioski

Przedstawione wyniki badań pozwalają na wyciągnięcie sformułowanych dalej wniosków.

1. Proces adsorpcji na złożach diatomitowych okazał się skuteczną metodą usuwania barwy specyficznej (błękitu metylenowego) z wody. Uzyskano 100% usunięcie barwy, a osiągnięte całkowite pojemności adsorpcyjne złoża wyniosły: $P = 7,9 \text{ mg/g}$ dla $C_1 = 30 \text{ mg/dm}^3$ i $P = 11,2 \text{ mg/g}$ dla $C_2 = 60 \text{ mg/dm}^3$.
2. Efektywne usunięcie barwy naturalnej (związków humusowych) wiązało się z koniecznością wprowadzenia koagulacji powierzchniowej z zastosowaniem koagulantu siarczanu glinu w dawkach $1\text{--}4 \text{ mg Al/dm}^3$, przy których otrzymane pojemności adsorpcyjne złoża w punkcie przebicia ($C_p = 15 \text{ mg/dm}^3$) były zbliżone do wartości otrzymanych przy usuwaniu błękitu metylenowego i wyniosły $P = 6,5 \text{ mg/g}$ dla $C_1 = 30 \text{ mg/dm}^3$ i $P = 7,3 \text{ mg/g}$ dla $C_2 = 60 \text{ mg/dm}^3$.
3. Stężenia początkowe badanych wód miały wpływ na końcowy efekt usuwania barwy. Zdecydowanie lepsze rezultaty (niższe stężenia w wycieku i dłuższe cykle filtracyjne) uzyskano dla mniejszego stężenia początkowego $C_1 = 30 \text{ mg/dm}^3$.

Literatura

1. Al-Ghouti A., Khraisheh M.A.M., Allen S.J., Ahmad M.N.: *The removal of dyes from textile wastewater: a study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth*. Journal of Environmental Management, no. 69, 2003, 229-238.
2. Anielak A.M.: *Chemiczne i fizykochemiczne oczyszczanie ścieków*. PWN, Warszawa 2000.
3. Dojlido J.R.: *Chemia wód powierzchniowych*. Wydawn. Ekonomia i Środowisko, Białystok 1995.
4. Informator: *Wyroby diatomitowe*. Specjalistyczne Przedsiębiorstwo Górnicze „Górtex” Sp. z o.o., 2004.

5. Kowal A.L., Świdorska-Bróż M.: *Oczyszczanie wody*. PWN, Warszawa–Wrocław 1998.
6. Montgomery J.M.: *Water treatment principles and design*. John Wiley & Sons, New York 2005.
7. Shawabkeh R.A., Tutunji M.F.: *Experimental study and modeling of basic dye sorption by diatomaceous clay*. Applied Clay Science, vol. 24, no. 1-2, 2003, 1. 111-120.
8. Świdorska-Bróż M.: *Problemy związane z występowaniem związków humusowych w wodach naturalnych*. Gaz, Woda i Technika Sanitarna, nr 5, 1987, s. 25-34.

APPLICATION OF DIATOMITE BEDS FOR COLOR REMOVAL FROM AQUEOUS SOLUTIONS

Summary

The paper presents results of research on the application of adsorptive properties of diatomite beds for removing of colour, both specific (methylene blue) and natural (humus substances), from aqueous solutions. The tests were carried out for initial color concentrations of $C_1 = 30 \text{ mg/dm}^3$ and $C_2 = 60 \text{ mg/dm}^3$. The test results showed diatomite as effective in removing the specific color tested, as it was removed completely from the solution under test. The adsorptive capacities of diatomite bed were many times higher than those for natural colour. Introduction of surface coagulation, using aluminum sulfate ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) as coagulant, raised the effectiveness of natural color removing significantly (colour reduction of 97%).

Złożono w Oficynie Wydawniczej w kwietniu 2009 r.