

Ewa OKONIEWSKA¹

ZMIANY WŁAŚCIWOŚCI WĘGLI AKTYWNYCH PO PROCESIE ICH MODYFIKACJI

CHANGES IN THE PROPERTIES OF ACTIVATED CARBONS ON THE PROCESS OF MODIFICATION

Abstrakt: Techniczne węgle aktywne WG-12, ROW 08 Supra i F-300 poddano modyfikacji za pomocą pola ultradźwiękowego. Pierwszy z nich to węgiel WG-12 produkowany przez firmę Gryfskand z Hajnówki. ROW 08 Supra to granulowany i uszlachetniony węgiel aktywowany, który można regenerować termicznie. Produkowany jest z torfu przez holenderską firmę Norit metodą parowo-gazową. Charakteryzuje się dużą objętością porów i znacznym rozmiarem ziaren, co sprawia, że jest powszechnie stosowany do uzdatniania wody pitnej w celu polepszania smaku wody oraz usuwania zapachu, ozonu, chloru i mikrozanieczyszczeń (np. rozpuszczonych substancji organicznych czy pestycydów). Węgiel F-300 to węgiel ziarnowy produkowany przez belgijską firmę Chemviron Carbon. Badano węgle aktywne specjalnie modyfikowane za pomocą roztworu KMnO_4 . Ze względu na redukcyjny charakter powierzchni węglowej Mn^{7+} , pochodzący z roztworu KMnO_4 , redukuje się do Mn^{4+} , tworząc na jego powierzchni nierozpuszczalny MnO_2 . Zmodyfikowany w ten sposób węgiel aktywny może być stosowany do usuwania z wody manganu w niepożądanych ilościach. Celem pracy było wykonanie analiz wybranych wskaźników technicznych, takich jak gęstość nasypowa, liczba jodowa, liczba metylenowa i zawartość popiołu zgodnie z PN.

Słowa kluczowe: węgiel aktywny, modyfikacja

Wykorzystywanie węgla aktywnych zarówno w badaniach naukowych, jak i projektowaniu oraz optymalizacji wielu procesów przemysłowych związane jest z koniecznością ciągłego polepszania ich jakości, a także udoskonalania metod ich otrzymywania. Istotną i niezwykle interesującą właściwością węgla aktywnego jest to, że jego powierzchnia może być modyfikowana odpowiednio do pożądanej zmiany jego charakterystyki adsorpcyjnej w przypadku węgla produkowanych na zamówienie [1-3].

Metody modyfikacji węgla aktywnych można podzielić w zależności od sposobu ich prowadzenia na chemiczne i fizyczne [2]. Modyfikacja chemiczna polega na tworzeniu na powierzchni węgla aktywnego różnych grup powierzchniowych pod wpływem działania czynnika utleniającego lub redukującego. Może być prowadzona zarówno w fazie ciekłej, jak i w fazie gazowej. Substancjami często używanymi do utlenienia w fazie ciekłej są kwas azotowy(V), nadtlenek wodoru oraz mieszanina stężonego kwasu azotowego(V) i siarkowego(VI). Ponadto stosuje się wodę chlorową, chloran(I) sodu, dichromian(VI) potasu, mieszaninę chloranu(VII) i dymiącego kwasu azotowego(V) oraz roztwory nadmanganianu potasu i nadsiarczanu amonowego [4, 5]. Z kolei modyfikację gazową prowadzi się tlenem z powietrza, ozonem, parą wodną, ditlenkiem węgla, a także tlenkami azotu [6, 7]. Utleniacze w postaci substancji ciekłych są najskuteczniejszymi utleniaczami, ponieważ mają wiele zalet, wśród których można wymienić łatwą kontrolę procesu oraz uzyskiwany duży stopień utleniania powierzchni węgla aktywnych. W ten sposób można jednak otrzymać tylko zwiększoną liczbę tlenków o charakterze kwasowym. Jedną z wad

¹ Instytut Inżynierii Środowiska, Wydział Inżynierii Środowiska i Biotechnologii, Politechnika Częstochowska, ul. Brzeźnicka 60A, 42-200 Częstochowa, tel. 34 325 73 34 wewn. 23, email: eokoniewska@is.pcz.czest.pl

^{*} Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'13, Jarnołtówek, 23-26.10.2013

tej metody może być zanieczyszczenie powierzchni zredukowanymi formami utleniacza, co wymaga jej oczyszczenia i powoduje powstawanie dużej ilości ścieków. Utlenianie gazowe jest nieco mniej skuteczne od utleniania substancjami ciekłymi, ale wówczas można poprawić zarówno kwasowe, jak i zasadowe właściwości powierzchni węgla aktywnego.

Modyfikacja fizyczna polega na działaniu czynnika temperaturowego na tlenki kwasowo-zasadowe, które znajdują się na powierzchni węgla aktywnego. Obecne na powierzchni grupy funkcyjne rozkładają się z wydzieleniem CO_2 (z grup o charakterze kwasowym) lub CO (z grup o charakterze zasadowym) [8-10].

Inne sposoby modyfikacji powierzchni adsorbentów węglowych polegają na ich impregnacji różnymi związkami organicznymi i nieorganicznymi, pokrywaniu olejami, woskami, innymi związkami wielkocząsteczkowymi, ciekłymi fazami, chemicznym wiązaniu różnych ligandów oraz osadzaniu czystych zdyspergowanych metali i ich tlenków. Nanoszenie niektórych pierwiastków ma na celu powstanie centrów działających katalizująco na przebieg niektórych reakcji, zwłaszcza rozkładu związków organicznych. Nanoszenie substancji impregnujących na powierzchnię węgla odbywa się najczęściej z roztworów wodnych, rzadziej alkoholowych. W procesie dalszej obróbki termicznej nasyconego nośnika węglowego sole te najczęściej przekształcają się w chromiany i tlenki. Reakcje, które zachodzą podczas impregnacji węgla, są pierwszym etapem, natomiast obróbka termiczna stanowi drugi etap. Przy naruszeniu reżimu technologicznego proces impregnacji nośnika węglowego może się zmniejszyć nawet o 20-30% [11, 12].

Sorbent węglowy poddany impregnacji znacznie różni się pod względem parametrów charakteryzujących strukturę porowatą od nośnika węglowego. Katalizatory osadzają się głównie w mezoporach i też częściowo w mikroporach, zmniejsza się przez to objętość mikroporów oraz objętość i powierzchnia mezoporów. Po impregnacji zmniejszają się wartości parametrów charakteryzujących strukturę porowatą, wyniki oznaczeń czasów ochronnego działania są dłuższe niż w przypadku zastosowania nośnika węglowego. Katalityczno-chemisorpcyjne właściwości impregnowanych sorbentów węglowych ulegają osłabieniu, gdy są przetrzymywane dłuższy czas w atmosferze powietrza o znacznej wilgotności [12].

Obecnie wiele uwagi poświęca się możliwości zastosowania ultradźwięków w różnych dziedzinach nauki, m.in. w inżynierii środowiska. Publikowane wyniki badań dotyczą głównie wykorzystania ultradźwięków w odwadnianiu osadów, w oczyszczaniu wody i do wspomagania procesów jednostkowych, takich jak: koagulacja, adsorpcja czy ultrafiltracja [13].

Celem niniejszej pracy było zbadanie wybranych wskaźników technicznych (gęstość nasypowa, liczba jodowa i metylenowa, zawartość popiołu) węgla aktywnych modyfikowanych roztworem nadmanganianu potasu.

Metodyka badań

Do badań wybrano trzy przemysłowe węgle aktywne, powszechnie stosowane w stacjach uzdatniania wody. Pierwszy z nich to węgiel WG-12 produkowany przez firmę Gryfskand z Hajnówki. ROW 08 Supra to granulowany i uszlachetniony węgiel aktywowany, który można regenerować termicznie. Produkowany jest z torfu metodą parowo-gazową przez holenderską firmę Norit. Charakteryzuje się dużą objętością porów

i znacznym rozmiarem ziaren, co sprawia, że jest powszechnie stosowany do uzdatniania wody pitnej w celu polepszania smaku wody oraz usuwania zapachu, ozonu, chloru i mikrozanieczyszczeń (np. rozpuszczonych substancji organicznych czy pestycydów). Węgiel F-300 to węgiel ziarnowy produkowany przez belgijską firmę Chemviron Carbon.

W celu analizy wybranych parametrów technicznych węgle mielono i przesiewano przez sита o wymiarach oczka 0,2 i 0,079 mm. Zawartość popiołu oznaczono na węglu przesianym przez sito o wymiarach oczka 0,2 mm, resztę oznaczeń wykonano na węglach przesianych przez sito o wymiarach oczka 0,079 mm. Próbkę przygotowane do oznaczenia zawartości popiołu wypalano w piecu muflowym typu FCF 22 SM firmy Czyłok. Jest to piec przeznaczony do wygrzewania, prażenia, spalania, spopielenia, oznaczeń suchej masy, spiekania materiałów w warunkach laboratoryjnych w sposób ciągły w temperaturze do 950°C.

Oznaczenia wybranych wskaźników technicznych (gęstość nasypowa, liczba jodowa, liczba metylenowa, zawartość popiołu) badanych węgli aktywnych określono według następujących arkuszy:

- gęstość nasypowa - PN-82/C-97555.02
- liczba metylenowa - PN-82/C-97555.03
- liczba jodowa - PN-82/C-97555.04
- zawartość popiołu - PN-82/C-97555.08

W celu przejrzystości nazewnictwa wprowadzono następujące oznaczenia węgli wyjściowych:

W0 - techniczny węgiel aktywny WG-12,

R0 - techniczny węgiel aktywny ROW 08,

F0 - techniczny węgiel aktywny F-300.

W1, R1, F1 - węgiel impregnowany roztworem KMnO_4 o stężeniu 32 g/dm³,

W2, R2, F2 - węgiel impregnowany roztworem KMnO_4 o stężeniu 64 g/dm³,

W3, R3, F3 - węgiel impregnowany roztworem KMnO_4 o stężeniu 96 g/dm³,

W4, R4, F4 - węgiel impregnowany roztworem KMnO_4 o stężeniu 128 g/dm³.

Wyniki badań i ich omówienie

Gęstość nasypowa impregnowanych węgli aktywnych była dużo wyższa w stosunku do węgli wyjściowych i rosła wraz z wyższym stężeniem roztworu użytego do modyfikacji. Tak więc impregnacja roztworem KMnO_4 zdecydowanie poprawiła ten badany wskaźnik techniczny. Najlepsze efekty zaobserwowano w przypadku węgla WG-12 i ROW 08 Supra, gdzie gęstość nasypowa polepszyła się w obu przypadkach o ponad 25%, tylko dla węgla F-300 skuteczność impregnacji roztworem KMnO_4 była niższa na tle pozostałych węgli i wynosiła zaledwie 16%.

Liczba adsorpcji jodu była z kolei dużo niższa w stosunku do węgli technicznych i malała wraz z wyższym stężeniem roztworu użytego do impregnacji. Największy spadek wartości liczby jodowej zaobserwowano dla węgla ROW 08 Supra, który wyniósł prawie 58% w porównaniu do węgla R0. Dla węgla WG-12 liczba jodowa była dużo niższa w przeciwieństwie do węgla W0 i wynosiła około 47%. Natomiast dla węgla aktywnego F-300 spadek liczby adsorpcji jodu był niewiele wyższy w porównaniu do WG-12 i wynosił 48,7%.

Tabela 1

Wskaźniki techniczne węgla aktywnego WG-12

Table 1

Technical indicators of WG-12

Wskaźniki techniczne	Węgiel aktywny				
	W0	W1	W2	W3	W4
Gęstość nasypowa [g/dm ³]	475,93	582,03	592,73	617,1	638,83
Adsorpcja jodu LJ [mg/g]	830,0	650,0	610,0	520,0	440,0
Adsorpcja błękitu metylenowego LM	38,0	25,5	22,5	21,5	19,5
Zawartość popiołu [%]	9,0	10,0	12,0	11,0	15,0

Tabela 2

Wskaźniki techniczne węgla aktywnego ROW 08

Table 2

Technical indicators of ROW 08

Wskaźniki techniczne	Węgiel aktywny				
	R0	R1	R2	R3	R4
Gęstość nasypowa [g/dm ³]	417,1	513,8	526,73	541,0	554,57
Adsorpcja jodu LJ [mg/g]	760,0	710,0	450,0	360,0	320,0
Adsorpcja błękitu metylenowego LM	34,0	22,0	20,5	19,5	18,0
Zawartość popiołu [%]	7,0	8,5	9,5	13,5	17,0

Tabela 3

Wskaźniki techniczne węgla aktywnego F-300

Table 3

Technical indicators of F-300

Wskaźniki techniczne	Węgiel aktywny				
	F0	F1	F2	F3	F4
Gęstość nasypowa [g/dm ³]	604,27	687,87	696,53	709,7	728,03
Adsorpcja jodu LJ [mg/g]	780,0	570,0	490,0	440,0	400,0
Adsorpcja błękitu metylenowego LM	26,0	19,5	18,0	17,5	15,5
Zawartość popiołu [%]	5,0	4,5	9,0	11,0	13,0

Podobnie jak w przypadku liczby jodowej, liczba metylenowa impregnowanych węgla roztworem KMnO_4 była niższa w stosunku do węgla wyjściowych i także malała wraz z wyższym stężeniem dodawanego roztworu. Modyfikacja węgla aktywnych poprzez impregnację również nie polepszyła tego wskaźnika technicznego. Największy spadek wartości liczby metylenowej zaobserwowano, badając wskaźniki techniczne węgla WG-12, który wynosił prawie 48,7% w porównaniu do węgla W0. Dla węgla ROW 08 Supra adsorpcja błękitu metylenowego była niższa w porównaniu do R0 i wynosiła 47%. Tylko dla węgla F-300 impregnacja roztworem KMnO_4 spowodowała najmniejszy spadek liczby metylenowej o około 40% w porównaniu do węgla F0.

Zawartość popiołu i części lotnych w przypadku modyfikacji poprzez impregnację we wszystkich trzech przypadkach węgla rosła wraz ze wzrostem stężenia dodawanego roztworu KMnO_4 . Tylko w przypadku modyfikowanego WG-12, przy stężeniu roztworu równym 64 g $\text{KMnO}_4/\text{dm}^3$ (W2), nastąpiło delikatne odchylenie i zawartość części

mineralnych zaczęła maleć, ale już przy stężeniu równym $98 \text{ g KMnO}_4/\text{dm}^3$ (W3) rosła ponownie. Z kolei w przypadku badanego węgla F-300, przy najmniejszym stężeniu dodawanego roztworu - $32 \text{ g KMnO}_4/\text{dm}^3$, dla węgla F1 zawartość popiołu była niewiele niższa w porównaniu do węgla technicznego, bo zaledwie o około 0,5 g. Później wartości były już wyższe wraz z wyższym stężeniem dodawanego KMnO_4 . Najlepsze efekty zaobserwowano w przypadku węgla F-300, gdzie zawartość popiołu zmieniła się o około 61,5%. W przypadku węgla ROW 08 Supra zawartość części mineralnych wzrosła o prawie 59%, jedynie dla węgla WG-12 skuteczność impregnacji roztworem KMnO_4 była niższa w porównaniu do pozostałych węgla i wynosiła około 40%.

Na podstawie danych zamieszczonych w tabelach 1-3 można zauważyć, że modyfikacja węgla aktywnych poprzez impregnację roztworem KMnO_4 spowodowała podwyższenie wartości gęstości nasypowych i zawartości popiołu. Najbardziej widoczne było to w przypadku impregnacji węgla F-300. Jeżeli brać pod uwagę liczbę adsorpcji jodu i metylenową, wskaźniki te zdecydowanie się pogorszyły. Analizując węgiel F-300, również w tym przypadku spadek liczby metylenowej i adsorpcji jodu był najbardziej widoczny. Modyfikacja poprzez impregnację wodnym roztworem KMnO_4 największe zmiany spowodowała w przypadku węgla ziarnistego niż formowanych.

Wnioski

Przeprowadzone badania pozwoliły na określenie zmian zachodzących we właściwościach węgla aktywnych w czasie modyfikacji polegającej na impregnacji wodnym roztworem KMnO_4 o różnych stężeniach. Z porównania wybranych wskaźników technicznych badanych węgla wynika, że modyfikowanie wpływa w mniejszy bądź większy sposób na właściwości tych węgla. W przypadku impregnacji wszystkie wybrane wskaźniki techniczne węgla aktywnych zmieniały się rosnąco bądź malejąco wraz z większą dawką roztworu KMnO_4 . Tak więc właściwości zmieniały się proporcjonalnie co do określonej dawki.

Podziękowania

Pracę wykonano w ramach badań statutowych BS/PB-401-301/12.

Literatura

- [1] Bansal RCh, Goyal M. Adsorpcja na węglu aktywnym. Warszawa: WNT; 2009.
- [2] Repelewicz M, Choma J. Fizykochemiczne właściwości niemodyfikowanych i chemicznie modyfikowanych węgla aktywnych na przykładzie węgla WG-12. Konferencja Naukowo-Techniczna „Węgiel aktywny w ochronie środowiska i przemyśle”. Częstochowa: 2006;169-180. <http://www.is.pcz.czest.pl/konferencje/weg2013/2006/20.pdf>.
- [3] Bogdan L, Szczodrowska B, Neffe S. Modyfikacja powierzchni węgla aktywnych stosowanych w technologii specjalnego uzdatniania wody. Inż Ochr Środow. 2000;3(3-4):287-297. http://is.pcz.pl/124/index/czasopismo_ochrona_i_inzynieria_srodowiska/8.html.
- [4] Gauden PA, Terzyk AP, Rychlicki G, Furmaniak S, Zarębska K, Dudzińska A, et al. Badania porowatości materiałów węglowych modyfikowanych na drodze chemicznej. Konferencja Naukowo-Techniczna „Węgiel aktywny w ochronie środowiska i przemyśle”. Częstochowa: 2008;46-53. <http://www.is.pcz.czest.pl/konferencje/weg2013/2008/06.pdf>.
- [5] Okoniewska E, Lach J, Ociepa E. Removal of manganese and phenol from water on modified activated carbons. Pol J Environ Stud. 2007;16:191-194.

- [6] Strelko V, Malik DJ. Characterization and metal sorptive properties of oxidized active carbon. *J Colloid Interf Sci.* 2002;250(1):213-220. DOI: 10.1006/jcis.2002.8313.
- [7] Figueiredo JL, Pereira MFR, Freitas MMA, Orfao JJM. Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon.* 1999;37:1379-1389. DOI: 10.1016/S0008-6223(98)00333-9.
- [8] Lach J, Ociepa E. The influence of high-temperature modification of activated carbon on the effectiveness of removing Cr(III) and Cr(VI) from water. *Environ Prot Eng.* 2004;30(4):81-89. http://epe.pwr.wroc.pl/2004/4_2004.html.
- [9] Lach J, Kwiatkowska-Wójcik W, Stępiak L. Wpływ wysokotemperaturowego utleniania węgla aktywnego na zmianę jego struktury porowe. Konferencja Naukowo-Techniczna „Węgiel aktywny w ochronie środowiska i przemyśle”. Częstochowa: 2006; 71-77. <http://www.is.pcz.czest.pl/konferencje/weg2013/2006.html>.
- [10] Haydar S, Moreno-Castilla C, Ferro-García MA, Carrasco-Marín F, Rivera-Utrilla J, Perrard A, et al. Regularities in the temperature-programmed desorption spectra of CO₂ and CO from activated carbons. *Carbon.* 2000;38(9):1297-1308. DOI: 10.1016/S0008-6223(99)00256-0.
- [11] Okoniewska E, Lach J, Kacprzak M, Neczaj E. The trial of regeneration of used impregnated activated carbons after manganese sorption. *Desalination.* 2008;223:256-263. DOI: 10.1016/j.desal.2007.01.227.
- [12] Choma J, Kloske M. Otrzymywanie i właściwości impregnowanych węgli aktywnych, *Ochr Środow.* 1999;2(73):3-17. http://www.os.not.pl/docs/czasopismo/1999/Choma_2-1999.pdf.
- [13] Zawieja I, Wolny L. Wpływ mocy procesora ultradźwiękowego na biodegradowalność osadów ściekowych. *Roczn Ochr Środow.* 2011;13:1719-1730. http://old.ros.edu.pl/text/pp_2011_110.pdf.

CHANGES IN THE PROPERTIES OF ACTIVATED CARBONS ON THE PROCESS OF MODIFICATION

Institute of Environmental Engineering, Czestochowa University of Technology

Abstract: Technical activated carbons WG-12, ROW 08 Supra and F-300 were modified using ultrasonic field. The first is carbon WG-12 produced by block bags from Hajnowka. ROW 08 Supra is refined granulated activated carbon, which can be regenerated thermally, is produced of peat by the Dutch company NORIT by steam and gas. Characterized by high pore volume and a large grain size, which makes it widely used for drinking water treatment in order to improve the taste of water and removal of odor, ozone, chlorine and micropollutants (for example, organic solutes or pesticides). Coal F-300 is a carbon particle size distribution produced by the Belgian company Chemviron Carbon. Test specially modified activated carbon with a solution of KMnO₄. Due to the reducing nature of the surface of the carbon derived from Mn⁷⁺ KMnO₄ solution reduces to Mn⁴⁺ form on the surface of insoluble MnO₂. This modified activated carbon can be used for removing manganese from water in undesirable amounts. The aim of this study was to perform analyzes of selected technical indicators, such as bulk density, iodine value, the number of methylene and ash content in accordance with Polish standards.

Keywords: activated carbon, modification