

Lidia Dąbek, Krzysztof Kuśmierk, Andrzej Świątkowski, Urszula Jaworska

Ocena właściwości adsorpcyjnych granulowanego węgla aktywnego po kilkuletniej eksploatacji w zakładzie oczyszczania wody

Właściwości granulowanego węgla aktywnego podczas eksploatacji filtrów węglowych w zakładach oczyszczania wody ulegają znaczącym zmianom – maleje jego powierzchnia właściwa (S_{BET}), a także wartości liczb jodowej i metylenowej, wzrasta natomiast zawartość popiołu oraz części lotnych, zmienia się także gęstość nasypowa oraz wytrzymałość mechaniczna węgla [1,2]. Zmiany te wynikają z zapełnienia jego struktury porowatej (skutkującego zmniejszeniem objętości mikro- i mezoporów węgla) zarówno zaadsorbowanymi związkami organicznymi (oznaczanymi jako części lotne), jak i nieorganicznymi (oznaczanymi jako popiół). W konsekwencji, po pewnym czasie eksploatacji filtrów węglowych, konieczna staje się wymiana zużytego węgla na świeży lub zregenerowany (często łączy się jeden z drugim). Szybkość pogarszania się właściwości adsorpcyjnych węgla aktywnego, wykorzystywanego do oczyszczania wody, zależy od wielu czynników, między innymi jej ilości i jakości oraz technologii oczyszczania wody stosowanej w danym zakładzie wodociągowym.

Zagospodarowanie lub unieszkodliwienie zużytego węgla aktywnego jest wciąż interesującym zagadnieniem zarówno badawczym, jak i użytkowym. Z jednej strony zużyty węgiel aktywny staje się odpadem, a z drugiej wciąż zachowuje pewne zdolności adsorpcyjne. Jedną z możliwości jest przywracanie zdolności adsorpcyjnych zużytych węgla aktywnych na drodze regeneracji termicznej, co daje dość dobre rezultaty. Proces ten może być powtarzany kilkakrotnie, przy czym obserwuje się pogarszanie właściwości mechanicznych węgla w wyniku częściowego wypalania jego szkieletu towarzyszącego zwęglaniu i wypalaniu osadzonych w porach substancji organicznych. Podejmowane próby regeneracji węgla aktywnego z użyciem wody destylowanej, roztworów kwasów czy utleniaczy (np. H_2O_2) nie przyniosły zadowalających efektów [3].

Mając to na uwadze w niniejszej pracy zaproponowano inną koncepcję postępowania ze użytym węglem aktywnym zwracając uwagę na fakt, że w procesie oczyszczania wody adsorbowane są głównie związki organiczne naturalnie występujące w ujmowanej wodzie, w skład których wchodzi wielkocząsteczkowe substancje humusowe [4, 5], na co wskazuje duże zmniejszenie powierzchni właściwej

węgla i znaczny przyrost zawartości w nim części lotnych. Jednocześnie zaadsorbowane związki organiczne zmieniają chemizm powierzchni węgla, co może skutkować zachowaniem jego dobrych zdolności adsorpcyjnych względem innych adsorbatów i pozwoli na dalsze jego wykorzystanie. Z tego względu poddano ocenie właściwości adsorpcyjne zużytego węgla aktywnego podczas usuwania wybranych adsorbatów w postaci par (woda, benzen), a także adsorbatów organicznych (fenol i 4-chlorofenol) i nieorganicznych (jony $Cu(II)$ i $Pb(II)$) z roztworów wodnych.

Metody badań

Do badań wybrano granulowany węgiel aktywny ROW 0.8 Supra firmy NORIT po około 5-letnim czasie eksploatacji w jednym z zakładów oczyszczania wody. Parametry tego węgla zostały określone we wcześniejszej pracy [1]. Węgiel zużyty charakteryzował się dużą zawartością części lotnych oraz popiołu, a jednocześnie znacznie mniejszą powierzchnią właściwą i wartością liczby jodowej w porównaniu do węgla świeżego.

W pierwszej kolejności wykonano badania adsorpcyjne z użyciem adsorbatów w fazie gazowej (o zróżnicowanej polarności) – pary wodnej i par benzenu tak zwaną metodą eksykatorową, która polegała na kontakcie odważonej i wysuszonej w temperaturze $110^{\circ}C$ porcji zużytego węgla aktywnego – oraz w celach porównawczych także węgla świeżego – z parami adsorbentu w zamkniętym szczelnie specjalnym naczynku. W jego dolnej części znajdował się ciekły adsorbat, a nad powierzchnią cieczy umieszczony był cylindryczny pojemniczek z próbką węgla, zamknięty od góry i dołu siateczką z drobnymi oczkami. Badano kinetykę adsorpcji, wyjmując co godzinę pojemniczek i określając przyrost jego masy (ilość zaadsorbowanego adsorbentu), uzyskując (po przeliczeniu) wartość adsorpcji w mg/g. Wyznaczono także izotermę adsorpcji tych adsorbatów wykorzystując aparat DVS Advantage (Surface Measurement Systems).

Następnie przeprowadzono badania adsorpcyjne z roztworów wodnych dwóch adsorbatów organicznych – fenolu i 4-chlorofenolu, a także jonów dwóch metali śladowych – $Cu(II)$ i $Pb(II)$. Badania adsorpcji substancji organicznych prowadzono w kolbach Erlenmeyera, do których wprowadzono 40 cm^3 wodnego roztworu fenolu lub 4-chlorofenolu o odpowiednim stężeniu oraz $0,02\text{ g}$ węgla świeżego lub $0,1\text{ g}$ węgla zużytego. Kolby wytrząsano w temperaturze $25^{\circ}C$ ze stałą prędkością 200 obr./min . Stężenia fenolu oraz 4-chlorofenolu oznaczano techniką spektrofotometrii

Dr hab. L. Dąbek: Politechnika Świętokrzyska, Wydział Inżynierii Środowiska, Geomatyki i Energetyki, Katedra Technologii Wody i Ścieków, al. Tysiąclecia Państwa Polskiego 7, 25-314 Kielce, ldabek@tu.kielce.pl
Dr K. Kuśmierk, prof. dr hab. inż. A. Świątkowski, mgr inż. U. Jaworska: Wojskowa Akademia Techniczna, Wydział Nowych Technologii i Chemii, Zakład Chemii, ul. gen. Sylwestra Kaliskiego 2, 00-908 Warszawa krzysztof.kusmierk@wat.edu.pl, andrzej.swiatkowski@wat.edu.pl

UV-Vis (spektrofotometr Carry 3E, USA) przy długości fali odpowiednio 269 nm i 278 nm. Badania adsorpcji jonów metali ciężkich prowadzono w kolbach Erlenmeyera stosując odważki 0,1÷0,2 g węgla aktywnego w objętości 50 cm³ roztworu azotanu miedzi lub ołowiu o stężeniu 5 mg/dm³. Całość mieszano w temperaturze 25 °C ze stałą prędkością 200 obr./min przez 24 h (w badaniach wstępnych wyznaczono czas niezbędny do ustalenia równowagi adsorpcyjnej). Stężenie jonów metali oznaczano z wykorzystaniem spektrofotometru NOVA 60 firmy MERCK i testów MERCK Spectroquant.

Wyniki badań i dyskusja

Adsorpcja z fazy gazowej

Wyniki badań kinetyki adsorpcji pary wodnej i par benzenu przedstawiono na rysunku 1 w postaci zależności $q_t=f(t)$ (q_t – ilość substancji zaadsorbowanej w czasie t). Do opisu kinetyki procesu adsorpcji zastosowano prostoliniowe równania kinetyczne pseudo I [6] i pseudo II rzędu [7] w postaci:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (1)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2)$$

w których:

q_e – ilość substancji zaadsorbowanej w stanie równowagi, mg/g

q_t – ilość substancji zaadsorbowanej w czasie t , mg/g

k_1 – stała szybkości adsorpcji modelu pseudo I rzędu, 1/h

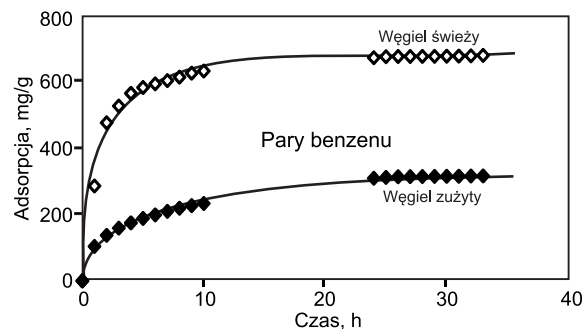
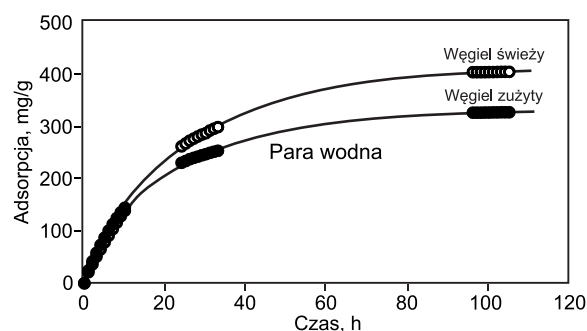
k_2 – stała szybkości adsorpcji modelu pseudo II rzędu, g/(mg·h)

Wartości stałych szybkości adsorpcji (k_1 i k_2) obliczono na podstawie prostoliniowych zależności $\log(q_e - q_t) = f(t)$ oraz $t/q_t = f(t)$ i przedstawiono w tabeli 1. Przedstawione w niej wyniki obliczeń wskazują, że kinetykę adsorpcji wody i benzenu z fazy gazowej na obu adsorbentach lepiej opisywało równanie kinetyczne pseudo II rzędu. Większą szybkość adsorpcji wody stwierdzono w przypadku węgla zużytego, natomiast benzenu w przypadku węgla świeżego. Druga interesująca obserwacja to względnie nieduża różnica w maksymalnej wartości adsorpcji wody na obu węglach (rys. 1) wynosząca poniżej 25% oraz ogromna – ponad 2-krotna – różnica w przypadku adsorpcji benzenu na węglu świeżym w porównaniu z węglem zużytym. Ilość benzenu zaadsorbowana na obu węglach była proporcjo-

Tabela 1. Parametry kinetyczne równań pseudo I i pseudo II rzędu opisujących adsorpcję par wody i benzenu na świeżym i zużytym węglu aktywnym ROW 0.8 Supra

Table 1. Kinetic parameters of the pseudo-first and pseudo-second order equations describing water and benzene adsorption on the spent and fresh active carbons ROW 0.8 Supra

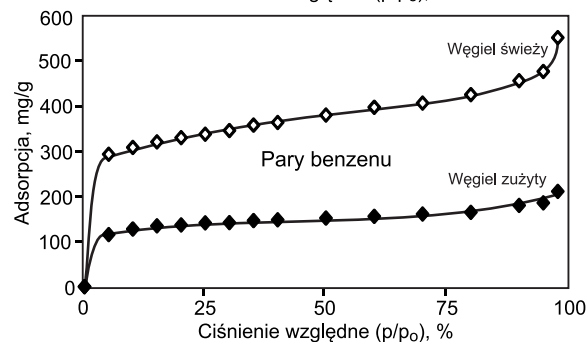
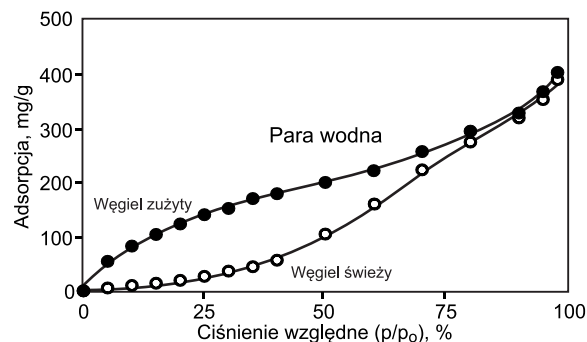
Adsorbent	Węgiel ROW 0.8 Supra	Równanie pseudo I rzędu		Równanie pseudo II rzędu	
		k_1 , 1/h	R^2	k_2 , g/(mg·h)	R^2
Para wodna	świeży	0,042	0,999	0,125	0,998
	zużyty	0,045	0,995	0,221	0,999
Pary benzenu	świeży	0,219	0,914	1,349	0,999
	zużyty	0,103	0,988	0,919	0,996



Rys. 1. Kinetyka adsorpcji par wody i benzenu na węglu aktywnym ROW 0.8 Supra (świeży i zużyty)

Fig.1. Water and benzene adsorption kinetics on the active carbon ROW 0.8 Supra (fresh and spent)

nalna do ich objętości porów, obliczonych z izoterm niskotemperaturowej adsorpcji azotu [1] – sumarycznej (V_s) odpowiednio 0,769 cm³/g i 0,303 cm³/g oraz mikroporów (V_{mi}) odpowiednio 0,474 cm³/g i 0,224 cm³/g. Zmniejszenie objętości porów wynikało z ich częściowego zapełnienia związkami organicznymi w procesie oczyszczania wody. Ze względu na ich polarny charakter uniemożliwiają one penetrację zajętej części porów przez benzen. W przypadku adsorpcji pary wodnej ograniczenie to występowało w dość małym stopniu. Obserwacje te potwierdziły otrzymane izotermy adsorpcji wody i benzenu (rys. 2).



Rys. 2. Izotermy adsorpcji par wody i benzenu na węglu aktywnym ROW 0.8 Supra (świeży i zużyty)

Fig. 2. Isotherms of water and benzene adsorption on the active carbon ROW 0.8 Supra (fresh and spent)

W przypadku wody jako adsorbentu stwierdzono niewielką różnicę wartości adsorpcji poczynając od ciśnienia równowagowego $p/p_0=0,8$. Przy małych i średnich wartościach ciśnienia pary wodnej ($p/p_0 < 0,5$) adsorpcja była wyższa na węglu zużyтым. Woda penetrowała osadzone w porach zanieczyszczenia organiczne (wielkocząsteczkowe substancje humusowe), natomiast słabiej adsorbowała się na raczej hydrofobowej powierzchni węgla świeżego. Zagadnienie wpływu charakteru powierzchni węgla aktywnego na adsorpcję pary wodnej, par benzenu oraz ciepła zwilżania wodą i benzenem zostały szczegółowo zbadane i przedyskutowane w przypadku preparatów węglowych o różnej ilości tlenu związanego z ich powierzchnią [8]. Przebieg izoterm adsorpcji pary wodnej na węglu aktywnym przy małych i średnich wartościach p/p_0 silnie zależał od ilości tlenowych powierzchniowych grup funkcyjnych (szczególnie karboksylowych). Izoterm adsorpcji wody na obu węglach przy $p/p_0 < 0,5$ wykazały duże podobieństwo kształtu do izoterm uzyskanych na węglu niemodyfikowanym i utlenionym o około 2,5-krotnie większej zawartości grup karboksylowych [8].

Adsorpcja z roztworów wodnych

Wyznaczone izoterm adsorpcji fenolu i 4-chlorofenolu na świeżym i zużyтым węglu aktywnym z roztworów wodnych przedstawiono na rysunku 3, natomiast adsorpcję jonów Cu(II) i Pb(II) na rysunku 4. Wartość adsorpcji równowagowej (q_e , mg/g) obliczono ze wzoru:

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)}{m} V \quad (3)$$

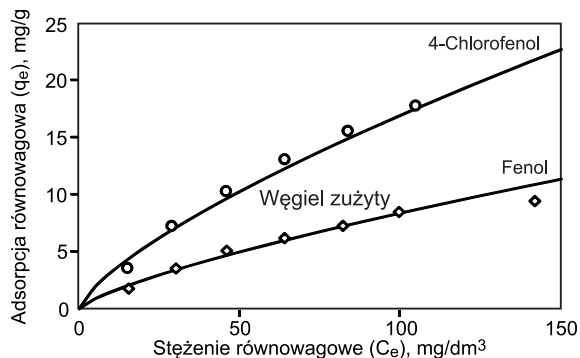
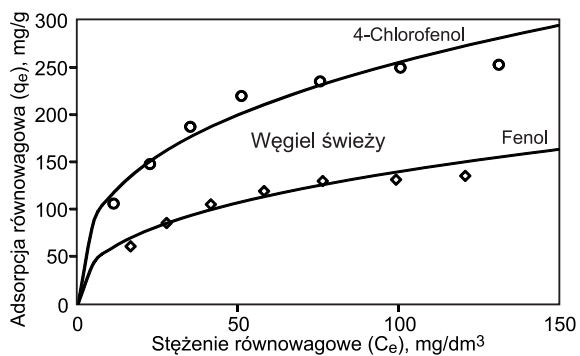
w którym:

C_o – stężenie początkowe adsorbentu, mg/dm³

C_e – stężenie równowagowe adsorbentu, mg/dm³

V – objętość roztworu, dm³

m – masa węgla, g



Rys. 3. Izoterm adsorpcji fenolu i 4-chlorofenolu na węglu aktywnym ROW 0.8 Supra (świeży i zużyty)

Fig. 3. Isotherms of phenol and 4-chlorophenol adsorption on the active carbon ROW 0.8 Supra (fresh and spent)

Do opisu i interpretacji danych eksperymentalnych zastosowano prostoliniowy model izotermi Freundlicha [9] opisany wzorem:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (4)$$

w którym:

K_F – stała równania Freundlicha, (mg/g)(dm³/mg)^{1/n}

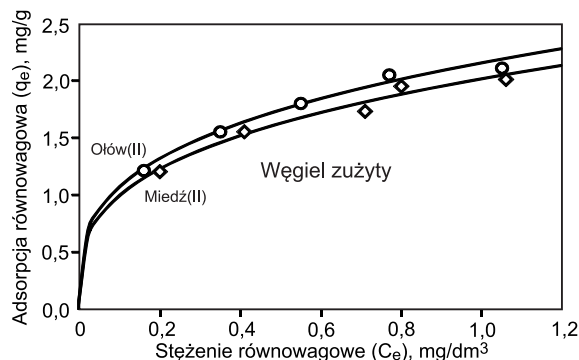
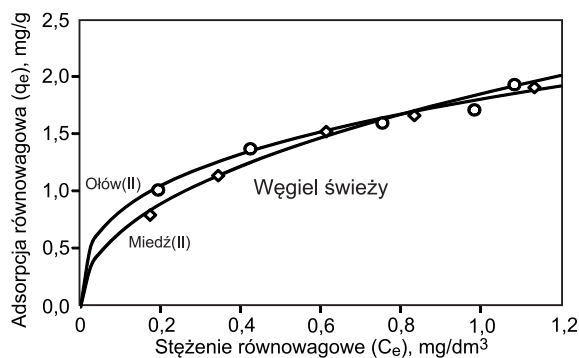
n – wykładnik równania Freundlicha

Obliczone wartości parametrów równania Freundlicha opisującego adsorpcję fenolu i 4-chlorofenolu oraz jonów miedzi(II) i ołowiu(II) z roztworów wodnych na obu węglach aktywnych przedstawiono w tabeli 2 (ponieważ zastosowanie równania izotermi Langmuira do opisu przebiegu adsorpcji dało istotnie mniejsze wartości R^2 , dlatego nie podano wartości stałych tego równania).

Tabela 2. Parametry równania Freundlicha opisującego adsorpcję fenolu, 4-chlorofenolu, Cu(II) i Pb(II) na świeżym i zużyтым węglu aktywnym ROW 0.8 Supra

Table 2. Freundlich equation parameters for adsorption of phenol, 4-chlorophenol, Cu(II) and Pb(II) on the fresh and spent active carbons ROW 0.8 Supra

Węgiel ROW 0.8 Supra	Adsorbat	Równanie Freundlicha		
		K_F , (mg/g)(dm ³ /mg) ^{1/n}	1/n	R ²
Świeży	fenol	23,52	0,385	0,933
	4-chlorofenol	50,17	0,353	0,949
	miedź(II)	1,866	0,453	0,994
	ołów(II)	1,827	0,335	0,980
Zużyty	fenol	0,263	0,749	0,977
	4-chlorofenol	0,607	0,722	0,967
	miedź(II)	2,003	0,512	0,976
	ołów(II)	2,148	0,309	0,989



Rys. 4. Izoterm adsorpcji jonów Cu(II) i Pb(II) na węglu aktywnym ROW 0.8 Supra (świeży i zużyty)

Fig. 4. Isotherms of Cu(II) and Pb(II) ions adsorption on the active carbon ROW 0.8 Supra (fresh and spent)

Wyniki badań adsorpcji z roztworów wodnych przedstawione na rysunkach 3 i 4 oraz w tabeli 2 pozwalają na zaobserwowanie kilku prawidłowości. W przypadku adsorbentów organicznych (fenol i chlorofenol) adsorpcja na węglu świeżym była ponad 10-krotnie większa niż na węglu zużyтым (w zakresie stężeń równowagowych $C_e > 100 \text{ mg/dm}^3$). Substancje organiczne zapełniające częściowo objętość porów węgla zużytego praktycznie nie adsorbowały fenolu ani 4-chlorofenolu. Adsorpcja tych związków miała miejsce tylko na dostępnych (wolnych) ściankach porów.

Zupełnie inaczej przebiegała adsorpcja jonów metali śladowych na obu węglach – różnica między wartością adsorpcji na węglu świeżym i zużyтым była bardzo mała (rys. 4, tab. 2), zaledwie kilkuprocentowa (bliska błędowi eksperymentu). Wskazywało to na wnikanie badanych jonów w warstwę substancji organicznych osadzonych w porach węgla podczas oczyszczania wody, takich jak wielkocząsteczkowe substancje humusowe, zawierające grupy karboksylowe. W pracy [10] stwierdzono, że zaadsorbowane na węglu kwasy humusowe zwiększają adsorpcję jonów Pb(II). W wielu pracach zaobserwowano też wpływ tlenowych powierzchniowych grup funkcyjnych (głównie karboksylowych) na adsorpcję jonów metali śladowych i wyjaśniano ją jonowymiennym mechanizmem adsorpcji jonów (Cu(II), Pb(II)) na węglach aktywnych [11] i aktywnych włóknach węglowych [12]. Wyniki badań przeprowadzonych w niniejszej pracy potwierdzają rolę kwasowych grup tlenowych w adsorpcji jonów wybranych metali na węglu aktywnym.

Wnioski

♦ Wykazano, że substancje organiczne zatrzymywane w porach granulowanego węgla aktywnego podczas kilkuletniej eksploatacji w stacji oczyszczania wody zmieniają jego właściwości fizykochemiczne, co skutkuje zmianą zdolności adsorpcyjnych węgla. Obecność zaadsorbowanych wielkocząsteczkowych substancji humusowych znacząco zmniejszyła powierzchnię właściwą i objętość porów węgla, a zwiększona polarność powierzchni ograniczyła adsorpcję par benzenu. Jednocześnie stwierdzono, że zmiany te nie stanowiły bariery w przypadku adsorpcji pary wodnej.

♦ Stwierdzono, że zdolność adsorpcyjna badanego węgla aktywnego w przypadku związków fenolowych i metali śladowych zależała od jego rodzaju i właściwości. Adsorpcja substancji organicznych (aromatycznych) ulegała bardzo znacznemu zmniejszeniu na węglu zużyтым, w porównaniu z węglem świeżym, natomiast jony metali śladowych

adsorbowały się dobrze zarówno na węglu świeżym, jak i zużyтым, co wynikało z jonowymiennego mechanizmu ich usuwania.

♦ Przedstawione wyniki badań wykazały, że zużyte węgle aktywne po ich eksploatacji w zakładach oczyszczania wody mogą być rozważane jako potencjalne adsorbenty i mogą znaleźć zastosowanie na przykład do oczyszczania ścieków zawierających jony metali ciężkich pochodzących z zakładów metalurgicznych czy galwanotechnicznych.

LITERATURA

1. A. ŚWIĄTKOWSKI, S. BINIAK, M. PAKUŁA, G. TRYKOWSKI: Metody oceny stopnia zużycia węgla aktywnego w procesie oczyszczania wody (Estimating the extent of depletion of active carbon in water treatment process). *Ochrona Środowiska* 2005, vol. 27, nr 1, ss. 3–6.
2. S. BINIAK, G. TRYKOWSKI, M. PAKUŁA, A. ŚWIĄTKOWSKI: Poszukiwanie nowych metod oceny stopnia zużycia węgla aktywnego stosowanego w procesie uzdatniania wody. *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 2006, vol. 9, nr 3, ss. 237–247.
3. G. TRYKOWSKI, S. BINIAK, A. ŚWIĄTKOWSKI, M. PAKUŁA: Ocena skutków regeneracji w fazie ciekłej węgla aktywnych stosowanych w procesie uzdatniania wody pitnej. *Przemysł Chemiczny* 2011, vol. 90, nr 6, ss. 1237–1239.
4. J. NAWROCKI [red.]: Uzdatnianie wody. Procesy fizyczne, chemiczne i biologiczne. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2010.
5. A.L. KOWAL, M. ŚWIDERSKA-BRÓŻ: Oczyszczanie wody. Podstawy teoretyczne i technologiczne, procesy i urządzenia. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2007.
6. S. LAGERGREN: Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar* 1898, Vol. 24, pp. 1–39.
7. Y.S. HO, G. MCKAY: Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry* 1999, Vol. 34, pp. 451–465.
8. J. KAŹMIERCZAK, S. BINIAK, A. ŚWIĄTKOWSKI, K.-H. RADEKE: Interdependence of different parameters characterizing the chemistry of an activated carbon surface. *Journal of Chemical Society Faraday Transactions* 1991, Vol. 87, No. 21, pp. 3557–3561.
9. H. FREUNDLICH: Über die Adsorption in Lösungen. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 1906, Vol. 57, pp. 385–470.
10. L. DĄBEK, E. KULIG: Sorpcja jonów ołowiu(II) na węglu aktywnym w obecności kwasów humusowych. *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 2000, vol. 3, nr 3–4, ss. 409–414.
11. M. PESAVENTO, A. PROFUMO, G. ALBERTI, F. CONTI: Adsorption of lead(II) and copper(II) on activated carbon by complexation with surface functional groups. *Analytica Chimica Acta* 2003, Vol. 480, pp. 171–180.
12. K. KADIRVELU, C. FAUR-BRASQUET, P. le CLOIREC: Removal of Cu(II), Pb(II), and Ni(II) by adsorption onto activated carbon cloths. *Langmuir* 2000, Vol. 16, pp. 8404–8409.

Dabek, L., Kuśmierk, K., Świątkowski, A., Jaworska, U. Adsorption Capacity Assessment of Granular Active Carbon after Several Years of Operation in a Water Treatment Plant. *Ochrona Środowiska* 2016, Vol. 38, No. 4, pp. 53–56.

Abstract: Studies aimed at comparison of sorption effectiveness of selected adsorbates from vapor and liquid phases were carried out on fresh and spent granular active carbon ROW 0.8 Supra following several years of its exploitation in a water treatment plant. It was demonstrated that benzene vapor adsorption was proportional to the available pore volume of both carbons, while the adsorbed amount of water vapor on the fresh and spent carbons were similar. This would indicate

that macromolecular humic substances deposited in the pores of spent granular active carbon were involved in the adsorption of water. At the same time, it was observed that phenol and 4-chlorophenol adsorption from aqueous solutions was more than 10-fold lower for the spent carbon than for the fresh one. Whereas adsorption of trace metal ions (Cu(II), Pb(II)) was similar for both carbon types. The presented results indicate that activated carbons following exploitation in water treatment stations may be still considered as potential sorbents and used in further applications.

Keywords: Water treatment, humic substances, active carbon, adsorption, phenols, trace metal ions.