

Joanna Lach, Ewa Ociepa

Wpływ wysokotemperaturowej modyfikacji węgla aktywnego na sorpcję anionów Cr(VI) i kationów Cr(III) z roztworów wodnych

Decydujące znaczenie przy wykorzystaniu węgla aktywnych – obok struktury porów – ma chemiczna budowa ich powierzchni. Decyduje ona o wielu jego właściwościach, np. katalitycznych, utleniająco-redukujących, adsorpcyjnych, elektrochemicznych i hydrofilowo-hydrofobowych. Pomimo tak istotnego wpływu chemicznego charakteru powierzchni węgla na ich możliwości zastosowania, zagadnienie to nie jest dotychczas wyczerpująco poznane. O właściwościach chemicznych decyduje ilość i sposób wiązania heteroatomów z powierzchnią węgla, a szczególnie obecność tlenu w grupach funkcyjnych, które mogą mieć charakter zarówno kwasowy, jak i zasadowy. Grupy funkcyjne o charakterze kwasowym są znacznie lepiej poznane niż grupy zasadowe [1,2], jednak ilościowe i jakościowe oznaczanie tych grup jest skomplikowane i często charakteryzuje się małą dokładnością. Jednocześnie o właściwościach węgla aktywnych decyduje nie tylko ilość poszczególnych tlenków, ale m.in. także wzajemne oddziaływanie składników roztworu, z którego prowadzona jest sorpcja [3].

Dzięki dużej selektywności, węgle aktywne mogą być stosowane do usuwania z wody metali ciężkich, m.in. chromu(VI) i (III). Za wykorzystaniem węgla aktywnych do tego celu przemawia także możliwość uzyskania bardzo małych stężeń końcowych tych zanieczyszczeń, co jest warunkiem wykorzystania wody do celów konsumpcyjnych [4]. Istnieje także możliwość przeprowadzenia regeneracji węgla aktywnego wyczerpanego w trakcie sorpcji anionów lub kationów [5–7]. Dlatego m.in. sorpcja chromu występującego w postaci anionów Cr(VI) lub kationów Cr(III) jest przedmiotem wielu badań [8–10]. Utlenianie węgla aktywnego można prowadzić za pomocą roztworów lub gazów. Węgle aktywne produkowane metodą gazowo-parową mają jednak stosunkowo niewielką liczbę tlenków powierzchniowych. W wypadku anionowymiennych właściwości węgla aktywnych dobre rezultaty daje jedynie utlenianie gazowe w wysokich temperaturach.

Celem badań omówionych w niniejszym artykule była ocena wpływu czasu i temperatury utleniania powierzchni węgla aktywnego na jego właściwości sorpcyjne w stosunku do anionów Cr(VI) i kationów Cr(III).

Metodyka badań

W badaniach zastosowano granulowany węgiel aktywny WG-12 produkcji polskiej, stosowany do uzdatniania wody (tab. 1). Węgiel ten, w związku z wysokim pH wyciągu wodnego (duża

zawartość soli wapnia, magnezu i sodu w popiele), został częściowo odpopielony za pomocą 10% kwasu solnego, a następnie płukany aż do uzyskania pH odcieku równego wodzie destylowanej (popiół w węglach aktywnych składa się głównie z SiO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃, CaO, MgO, Na₂O i K₂O [11,12]).

Węgiel po wysuszeniu poddano modyfikacji w piecu obrotowym, poprzez utlenianie w temperaturach 700 °C, 800 °C i 900 °C w ciągu 1 godz., 2 godz. i 3 godz., z małym dostępem powietrza (brak hermetyczności pieca). Wybór temperatur modyfikacji oparto na doniesieniach literaturowych [2,9,13]. Odpopielony węgiel wyjściowy oznaczono symbolem WG0, a węgle modyfikowane w poszczególnych temperaturach i przy różnych czasach oznaczono jako WG700-1 (1 godz. wygrzewania w temp. 700 °C), WG700-2 (2 godz. wygrzewania w temp. 700 °C) itd.

Utlenione węgle użyte zostały następnie do oceny przebiegu adsorpcji chromu(VI) i (III). Roztwory Cr(VI) zostały sporządzone z dwuchromianu potasu, a Cr(III) z chlorku chromu. Izotermy chromu sześciowartościowego wykonano dla pH=7, a chromu trójwartościowego dla pH=6 (pH ustalono przy użyciu NaOH). Wybór wartości pH w wypadku sorpcji kationu chromu spowodowany był chęcią wyeliminowania zjawiska wytrącania wodorotlenku chromu, co mogło mieć miejsce przy wyższych pH roztworu. Stężenia początkowe chromu(VI) wynosiły 0,6 gCr/m³, 0,8 gCr/m³, 1,0 gCr/m³, 1,2 gCr/m³ i 1,4 gCr/m³, a chromu(III) – 0,6 gCr/m³, 0,8 gCr/m³ i 1,0 gCr/m³. Postać, w jakiej występuje chrom, zarówno Cr(VI), jak i Cr(III), zależy od wartości pH oraz

Tabela 1. Charakterystyka węgla WG-12 przed procesem odpopielenia

Parametr, jednostka	Wartość
Gęstość nasypowa, g/dm ³	420
Powierzchnia właściwa, m ² /g	1005
Wytrzymałość mechaniczna, %	98
Liczba metylenowa, mg/g	30
Liczba jodowa, mg/g	≥1050
Liczba fenolowa, %	4
Podstawowy zakres uziarnienia, mm	1,0÷1,5
Współczynnik jednorodności uziarnienia (d ₆₀ /d ₁₀), –	1,2
Objętość kapilar, cm ³ /g	
<1,5 nm	0,4213
1,5÷15 nm	0,1049
15÷150 nm	0,0648
150÷1500 nm	0,2731
1500÷7500 nm	0,1478
Razem	1,0114

stężenia chromu w roztworze [6]. Przy pH=7 chrom(VI) występuje jedynie jako anion dwuchromianowy. Czas kontaktu (24 godz.) przyjęto na podstawie wcześniejszych badań [14].

Dyskusja wyników badań

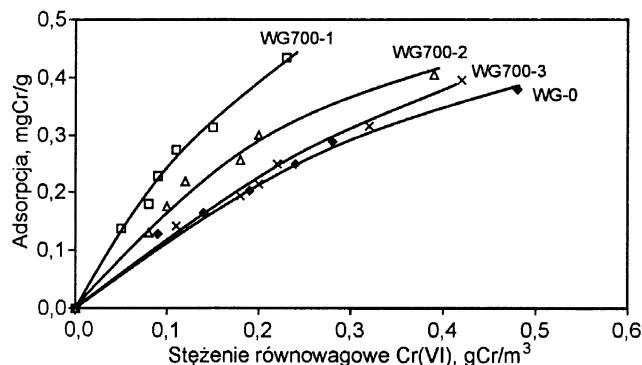
W pierwszym etapie przygotowania węgla aktywnego do badań poddano go odpopieleniu, co zmniejszyło zawartość popiołu z 12,4% do 8,5% oraz jego gęstość nasypową z 420 kg/m³ do 415 kg/m³. Tak przygotowany węgiel poddano następnie wysokotemperaturowej modyfikacji, która również miała wpływ na jego gęstość nasypową (tab. 2). Wszystkie badane warunki modyfikacji doprowadziły do zmniejszenia gęstości nasypowej węgla, czyli zwiększenia ogólnej objętości porów. Zarówno wydłużenie czasu modyfikacji, jak i podwyższenie jej temperatury doprowadziły do coraz większego stopnia wypału węgla. Ubytek gęstości nasypowej badanych węgli wynosił od 1% (WG700-1) do 9% (WG900-3).

Zwiększenie objętości porów może być spowodowane tworzeniem nowych kanalików i wówczas mówi się o doaktywowaniu węgla lub łączeniu mniejszych mikroporów w większe. Ta druga sytuacja jest niekorzystna, ponieważ zmniejsza się wówczas powierzchnia właściwa węgla i obniża jego pojemność sorpcyjną w stosunku do związków sorbujących się z udziałem sił van der Waalsa. Z tego względu przebadano również wpływ procesu termicznej modyfikacji na wartość liczby jodowej (LJ) węgla aktywnego (tab. 2). Uzyskane wartości LJ dla węgla wyjściowego były wyższe od minimalnej wartości 1050 mg/g, podanej przez producenta. Modyfikacja węgla zwiększyła jego pojemności sorpcyjną w stosunku do jodu, co świadczyło o doaktywowaniu węgla w trakcie tej modyfikacji. Najwyższe wartości liczby jodowej uzyskano dla węgli modyfikowanych w najkrótszym czasie (1 godz.), dla których pojemność sorpcyjna w stosunku do jodu uległa zwiększeniu o około 14%. Różnice pomiędzy badanymi temperaturami były niewielkie, a uzyskane różnice między temperaturami 700 °C i 900 °C wynosiły tylko około 2%.

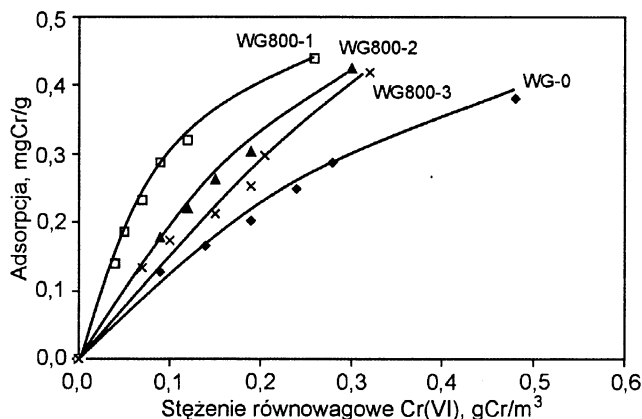
Na rysunkach 1–3 przedstawiono izotermy sorpcji anionu chromianowego, które opisano za pomocą równań Freundlicha i Langmuira. Wyznaczone stałe tych równań zamieszczono w tabeli 3. Dla wszystkich uzyskanych w trakcie modyfikacji węgli aktywnych otrzymano sorbenty o wyższych właściwościach sorpcyjnych w stosunku

Tabela 2. Wpływ modyfikacji węgla WG-12 na jego gęstość nasypową i liczbę jodową

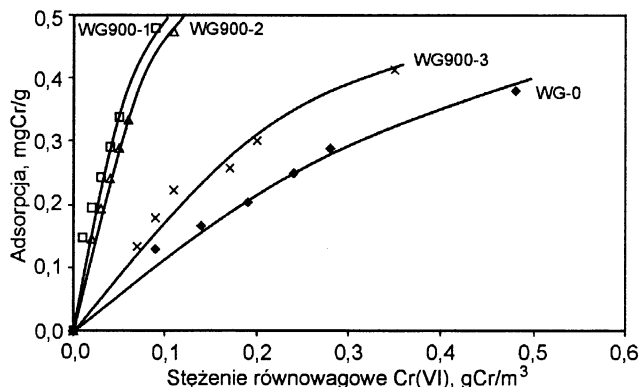
Symbol węgla	Gęstość nasypowa g/dm ³	Ubytek gęstości nasypowej %	Liczba jodowa mg/g	Wzrost liczby jodowej %
WG0	420	–	1073	–
WG700-1	417	1	1201	12
WG700-2	396	6	1195	11
WG700-3	385	8	1175	9
WG800-1	414	1,5	1220	14
WG800-2	393	6	1194	11
WG800-3	384	9	1176	9
WG900-1	400	5	1224	14
WG900-2	391	7	1182	10
WG900-3	381	9	1175	9



Rys. 1. Izotermy sorpcji Cr(VI) na węglu wyjściowym i modyfikowanym w 700 °C w ciągu 1 h, 2 h i 3 h



Rys. 2. Izotermy sorpcji Cr(VI) na węglu wyjściowym i modyfikowanym w 800 °C w ciągu 1 h, 2 h i 3 h



Rys. 3. Izotermy sorpcji Cr(VI) na węglu wyjściowym i modyfikowanym w 900 °C w ciągu 1 h, 2 h i 3 h

do węgla niemodyfikowanego. Najwyższą sorpcję chromu(VI) uzyskano dla węgli modyfikowanych w czasie 1 godz. W wypadku węgla WG0, przy stężeniu chromu(VI) równym 1 gCr/m³, w trakcie sorpcji statycznej nastąpiło usunięcie chromu w 52%, podczas gdy po 1 godz. modyfikacji w temperaturze 900 °C powstały węgiel usuwał chrom(VI) już w 91%. W wypadku modyfikacji węgla w temperaturach 700 °C i 800 °C otrzymane wyniki usuwania chromu(VI) były bardzo podobne i wynosiły około 75%. Dłuższa modyfikacja we wszystkich badanych temperaturach obniżała już ich właściwości sorpcyjne. Biorąc pod uwagę sorpcję anionów Cr(VI), badane węgle można uszeregować w następującej kolejności:

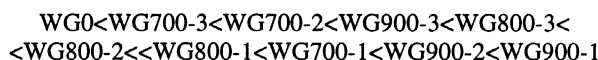
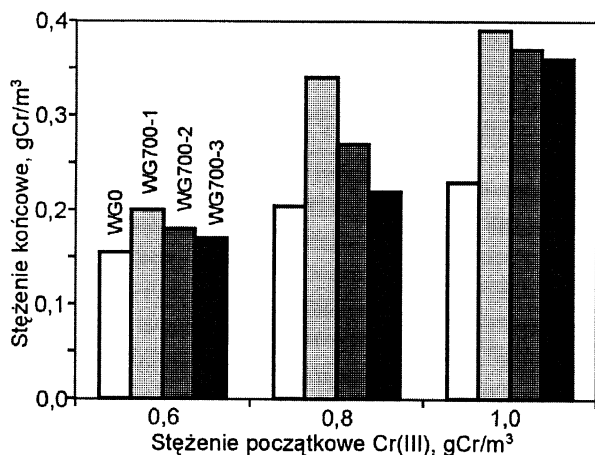


Tabela 3. Stałe izoterm Freundlicha i Langmuira dla sorpcji Cr(VI)

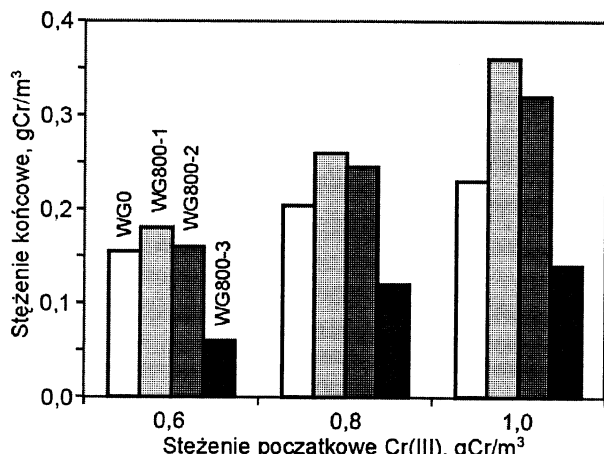
Symbol węgla	Izoterma Freundlicha			Izoterma Langmuira		
	K_F , $\mu\text{g/g}$	$1/n$	R^2	Q_m , $\mu\text{g/g}$	K_L , $\text{dm}^3/\mu\text{g}$	R^2
WG0	5,947	0,678	0,991	666,7	0,0025	0,981
WG700-1	6,276	0,786	0,978	1002,8	0,0031	0,970
WG700-2	7,542	0,680	0,945	1112,1	0,0018	0,954
WG700-3	2,106	0,861	0,937	1111,1	0,0011	0,926
WG800-1	18,454	0,585	0,954	769,2	0,0059	0,984
WG800-2	5,173	0,777	0,990	1250,3	0,0018	0,990
WG800-3	5,635	0,739	0,981	714,3	0,0033	0,976
WG900-1	40,163	0,542	0,989	503,4	0,0387	0,956
WG900-2	17,751	0,706	0,995	1004,1	0,0082	0,991
WG900-3	8,533	0,672	0,964	1009,6	0,0023	0,979

Właściwości węgla aktywnych, badane na podstawie sorpcji chromu(III), w trakcie modyfikacji także uległy zmianie (rys. 4–6). W tym wypadku wszystkie węgle modyfikowane w temperaturze 700 °C obniżyły swoje właściwości. Przy najdłuższym czasie modyfikacji (3 godz.) w temperaturze 800 °C i dla wszystkich węgla modyfikowanych w temperaturze 900 °C otrzymano węgle o wyższych pojemnościach sorpcyjnych niż węgiel wyjściowy. Na podstawie sorpcji kationów Cr(III), badane węgle można uszeregować w następującej kolejności:

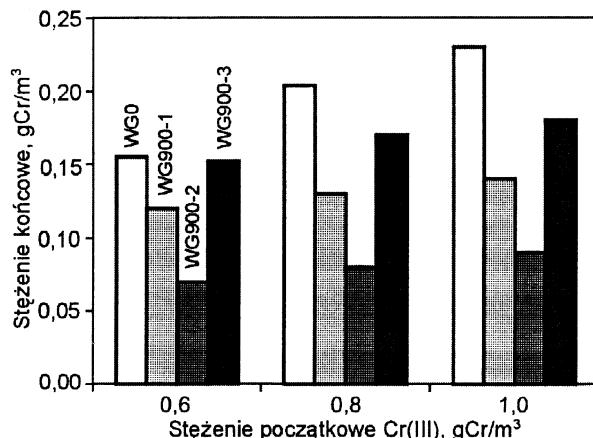
$$\text{WG700-1} < \text{WG700-2} < \text{WG700-3} < \text{WG800-1} < \text{WG800-2} < \text{WG0} < \text{WG900-1} < \text{WG800-3} < \text{WG900-3} < \text{WG900-2}$$



Rys. 4. Wpływ czasu modyfikacji węgla w temp. 700 °C na stężenie końcowe Cr(III) po procesie sorpcji



Rys. 5. Wpływ czasu modyfikacji węgla w temp. 800 °C na stężenie końcowe Cr(III) po procesie sorpcji



Rys. 6. Wpływ czasu modyfikacji węgla w temp. 900 °C na stężenie końcowe Cr(III) po procesie sorpcji

Wnioski

◆ Modyfikacja węgla aktywnego WG-12 w zakresie temperatur 700+900 °C, przy niewielkim dostępie powietrza, pozwoliła na uzyskanie produktów o zmienionych właściwościach sorpcyjnych w stosunku do anionów Cr(VI) i kationów Cr(III). Taka modyfikacja zwiększyła ilość tlenków o charakterze zasadowym, powodując większą pojemność sorpcyjną w stosunku do anionów Cr(VI). Najlepsze rezultaty modyfikacji węgla aktywnego otrzymano dla czasu 1 godz. w całym zakresie badanych temperatur, przy czym najwyższą pojemność sorpcyjną miał węgiel WG900-1. Przeprowadzona modyfikacja zmieniła także właściwości sorpcyjne węgla w stosunku do kationów Cr(III). W tym wypadku zwiększone właściwości sorpcyjne uzyskano dla wszystkich węgla zmodyfikowanych w temperaturze 900 °C i węgla zmodyfikowanego w czasie 3 godz. w temperaturze 800 °C. Inne warunki modyfikacji spowodowały zmniejszenie ilości tlenków o charakterze kwasowym na powierzchni węgla aktywnego.

◆ Utlenianie w wysokich temperaturach spowodowało także zmianę w strukturze porów węgla, czego efektem było zmniejszenie gęstości nasypowej i zwiększenie liczby jądrowej zmodyfikowanych węgla. Świadczyło to o doaktywowaniu węgla, przy czym najwyższe wartości liczby jądrowej uzyskano dla węgla zmodyfikowanych w czasie 1 godz.

◆ Modyfikując węgiel aktywny w temperaturze 900 °C można uzyskać wyższe efekty sorpcji anionów Cr(VI) i kationów Cr(III), a także związków organicznych, co świadczy o wzroście ilości tlenków zasadowych i kwasowych w tych warunkach oraz o zwiększeniu powierzchni właściwej węgla aktywnych.

LITERATURA

1. J. CHOMA, M. KLOSKE: Otrzymywanie i właściwości impregnowanych węgla aktywnych. *Ochrona Środowiska*, 1999, nr 2, ss. 3–17.
2. P. BOEHM: Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon*, 1994, Vol. 32, pp. 759–769.
3. H. JANKOWSKA, A. ŚWIĄTKOWSKI, L. STAROSTIN, J. ŁAWRINIENKO-OMIECYNKA: Adsorpcja jonów na węglu aktywnym. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1991.

4. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z 19 listopada 2002 r. w sprawie wymagań dotyczących jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Dz. U. nr 203, poz. 1718.
5. J. LACH, Z. DĘBOWSKI: Regeneracja węgla aktywnego po procesie sorpcji anionu chromianowego. Mat. konf. „Węgiel aktywny w ochronie środowiska”, Politechnika Częstochowska, Hajnówka 1998, ss. 180–186.
6. J. LACH: Badania nad sorpcyjnym usuwaniem związków chromu z wody przy użyciu węgla aktywnego. Praca doktorska, Politechnika Częstochowska, Częstochowa 1999.
7. J. LACH, Z. DĘBOWSKI, E. OCIEPA: Usuwanie chromu (VI) na węglu aktywnym regenerowanym węglanem sodu. *Ochrona Środowiska*, 2000, nr 3, ss. 3–6.
8. M. PEREZA-CANDELA, J. M. MARTIN-MARTINEZ, R. TORREGROSA-MACIA: Chromium (VI) removal with activated carbons. *Wat. Res.* 1995, Vol 29, No. 9, pp. 2174–2180.
9. R. SHASHIKANTH, G. M. SHANTHA: Adsorption studies of chromium (VI) from synthetic aqueous solution by activated carbon derived from bagasse. *J. Environ. Sci. Health*, 1993, A28(10), pp. 2263–2280.
10. D. C. SHARMA, C. F. FORSTER: A comparison of the sorptive characteristics of leaf mould and activated carbon columns for the removal of hexavalent chromium. *Process Biochemistry*, 1996, Vol. 31, No.3, pp. 213–218.
11. B. BUCZEK, L. CZEPIRSKI: Adsorbenty węglowe – surowce, otrzymywanie, zastosowanie. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi*, 2001, nr 2, ss. 29–61.
12. J. CHOMA, H. GRAJEK, M. JARONIEC: Wpływ procesów odpopielania i utleniania węgla aktywnych na ich porowatość. *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 2000, t. 3, nr 3–4, ss. 307–318.
13. R. P. SRINIVAS *et al.*: Kinetic studies on adsorption of chromium by coconut shell carbons from synthetic effluents. *Journal Environ. Sci. Health*, 1992, A 27(8), pp. 2227–2241.
14. Z. DĘBOWSKI, J. LACH, E. OCIEPA: Wpływ właściwości fizyczno-chemicznych węgla aktywnych na usuwanie chromu(III) i (VI) z wody. *Ochrona Środowiska*, 1997, nr 3, ss. 47–50.

Lach, J., Ociepa, E. The Effect of Temperature Modification of Activated Carbon on the Sorption of Cr(VI) and Cr(III) Ions from Water Solutions. *Ochrona Środowiska* 2003, Vol. 25, No. 3, pp. 57–60.

Abstract: Samples of home-made activated carbon of WG-12 type (after ash removal with hydrochloric acid) were modified in a rotary furnace at 700, 800 and 900 °C for 1, 2 and 3 hours in the presence of air (the system was insufficiently hermetic). The results were assessed using sorption isotherms of chromium(VI) and chromium(III) and described in terms of Freundlich and Langmuir equations. Sorption of chromium(VI) was investigated at pH=7. For all the investigated temperatures and

oxidation times, higher sorption capacity values were obtained with modified than non-modified carbon. Besides the change in the chemistry of the carbon surface, changes were also observed in the porous structure, which accounted for the decrease in the bulk density of the activated carbon. There might have been an increase not only in pore volume but also in pore surface, as it can be inferred from the methylene number. The investigations have shown that the modification of the WG-12 activated carbon at 900 °C enhances its sorption capacity with respect to both Cr(VI) anions and Cr(III) cations.

Keywords: Activated carbon, sorption, temperature modification, chrome(VI), chrome(III).