

Andrzej Świątkowski, Stanisław Biniak, Maciej Pakuła, Grzegorz Trykowski

Metody oceny stopnia zużycia węgla aktywnego w procesie oczyszczania wody

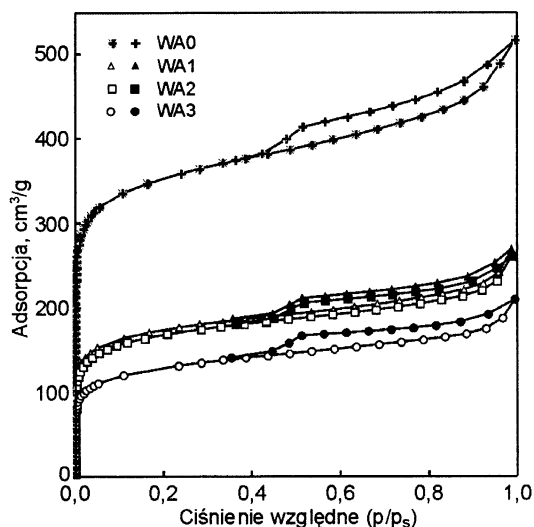
W zakładach oczyszczania wód, zwłaszcza powierzchniowych, do usuwania zanieczyszczeń organicznych szerokie zastosowanie znalazł proces adsorpcji na złożach węgla aktywnego [1–7]. O skuteczności usuwania zanieczyszczeń organicznych z wody decyduje wiele czynników. Z jednej strony są to fizyczno-chemiczne właściwości węgla aktywnego (m.in. uziarnienie, charakterystyka struktury porowatej, ilość i rodzaj powierzchniowych grup funkcyjnych), a z drugiej właściwości adsorbentu (m.in. budowa i wielkość cząsteczki, jej hydrofilowość/hydrofobowość, obecność grup funkcyjnych zdolnych do oddziaływania z powierzchnią węglową). Istotne znaczenie mają także warunki prowadzenia procesu adsorpcji, tj. pH i temperatura wody, czas kontaktu, wynikający z wysokości warstwy złoża i prędkości filtracji, sorpcyjny lub biologiczny charakter procesu, stosowanie utleniania chemicznego oraz długość cyklu pracy złoża.

Do oceny stopnia zużycia węgla aktywnego stosuje się różne parametry i wskaźniki, takie jak np. liczba jodowa, powierzchnia właściwa (S_{BET}), zawartość popiołu, zawartość części lotnych, gęstość nasypowa węgla itp. [8,9].

W niniejszej pracy do oceny stopnia zużycia węgla aktywnego zaproponowano takie parametry, jak ubytek masy węgla podczas ogrzewania w zakresie temperatur 150+600 °C oraz wybrane charakterystyki krzywych woltamperometrycznych dla procesu utleniania/redukcji jonów żelaza (prądy i ładunki pików), zarejestrowanych dla elektrod sporządzonych ze sproszkowanego węgla aktywnego. Do celów porównawczych wyznaczono wartości powierzchni właściwej węgla aktywnego oraz liczby jodowej i zawartości popiołu.

Metodyka badawcza

Do badań wybrano stosowany w zakładach oczyszczania wody formowany węgiel aktywny, oznaczony symbolem WA0. Dla próbek węgla, oznaczonych symbolami WA1, WA2 i WA3, pobranych z trzech filtrów po przepływie różnych objętości wody (odpowiednio 4,82 mln m³, 6,90 mln m³ i 8,93 mln m³), a także WA0, wyznaczono wartość powierzchni właściwej (S_{BET}) na podstawie izoterm adsorpcji azotu w temperaturze –196 °C (aparatus ASAP 2010 Micromeritics) (rys. 1) oraz liczbę jodową (PN-EN 12902) i zawartość popiołu (PN-EN 12902).



Rys. 1. Niskotemperaturowe (–196 °C) izoterm adsorpcji-desorpcji azotu dla świeżego (WA0) i eksploatowanego (WA1, WA2, WA3) węgla aktywnego

Oprócz tych pomiarów i określonych w oparciu o uzyskane wyniki parametrów, przeprowadzono także badania termogravimetryczne oraz elektrochemiczne. Wykorzystując aparat Universal V3.0G TA Instruments zarejestrowano krzywe TG (rys. 2). Krzywe woltamperometryczne (CV) (rys. 3) dla elektrod ze sproszkowanego węgla zarejestrowano w roztworach o pH=1 zawierających kwas azotowy i jony Fe(III) (0,05 mol/dm³) [10]. Pomiary przeprowadzono korzystając z analizatora elektrochemicznego AUTOLAB (Eco Chemie) wyposażonego w potencjostat PGSTAT 10 i oprogramowanie GPES 4.9. Zastosowano system trójelektrodowy z węglową sproszkowaną elektrodą roboczą (100 mg), platynową przeciw-elektrodą i nasyconą elektrodą kalomelową (NEK) jako elektrodą odniesienia. Szybkość przemiatania potencjałem wynosiła 3 mV/s.

Dyskusja wyników

Wyznaczone wartości powierzchni właściwej, liczby jodowej oraz zawartości popiołu dla poszczególnych próbek węgla aktywnych zestawiono w tabeli 1. W tabeli tej podano również względny ubytek masy próbek węgla podczas ich wygrzewania w atmosferze obojętnej w zakresie temperatur 150+600 °C, obliczone w oparciu o zarejestrowane krzywe TG (rys. 2). Wyniki przedstawione w tabeli 1 wskazują, że wraz ze wzrostem objętości wody, która przepłynęła przez złożo węgla aktywnego, wartości wyznaczonych parametrów podlegały silnym zmianom (rys. 4).

Prof. dr hab. inż. A. Świątkowski: Wojskowa Akademia Techniczna, Wydział Inżynierii, Chemii i Fizyki Technicznej, ul. S. Kaliskiego 2, 00–908 Warszawa, a.swiatkowski@wp.pl

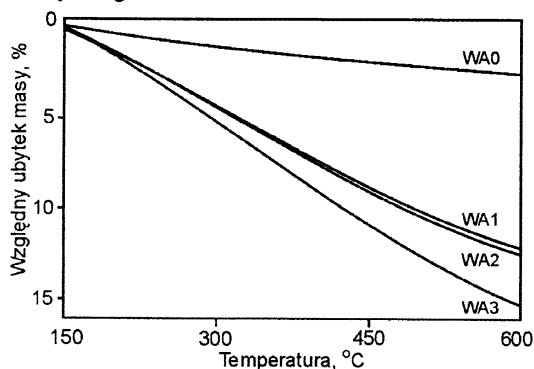
Dr hab. S. Biniak, mgr G. Trykowski: Uniwersytet Mikołaja Kopernika, Wydział Chemii, ul. J. Gagarina 7, 87–100 Toruń

Dr inż. M. Pakuła: Akademia Marynarki Wojennej, ul. J. Śmidowicza 69, 81–103 Gdynia

Tabela 1. Parametry charakteryzujące próbki węgla aktywnego

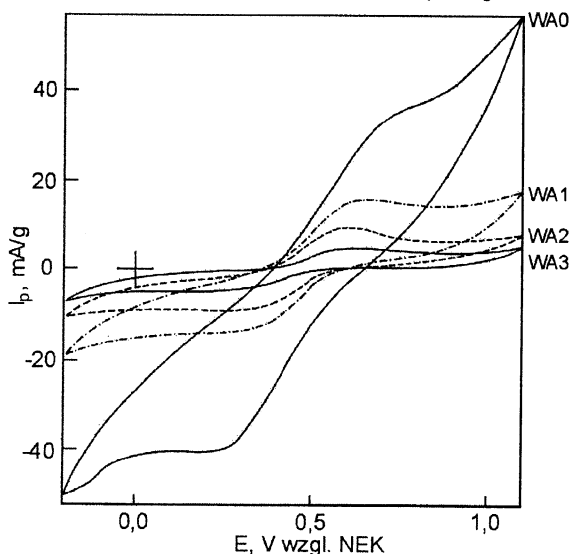
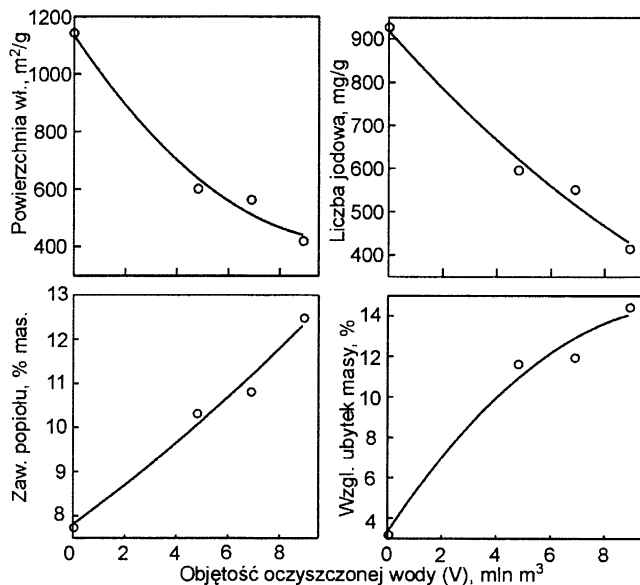
Węgiel aktywny	Powierzchnia właściwa (S_{BET}) m^2/g	Liczba jodowa (LJ) mg/g	Zawartość popiołu % mas.	Względny ubytek masy ($\Delta m_{150-600}/m_{150}$) %
WA0	1140	922	7,77	3,21
WA1	600	595	10,32	11,63
WA2	565	551	10,81	11,91
WA3	420	414	12,47	14,45

Dwa pierwsze parametry (S_{BET} i LJ), charakteryzujące pojemność sorpcyjną węgla aktywnych, miały wyraźną tendencję spadkową wraz ze wzrostem objętości wody oczyszczonej na złożu węglowym, natomiast wartości dwóch pozostałych parametrów rosły wraz ze wzrostem stopnia zużycia węgla aktywnego.



Rys. 2. Wyniki analizy termograwimetrycznej węgla aktywnych w atmosferze helu w zakresie temperatur 150-600 °C

W trakcie pracy złoża sorpcyjnego w strukturze porowatej węgla aktywnego następuje odkładanie zanieczyszczeń obecnych w oczyszczonej wodzie, a przez to stopniowe zmniejszanie pojemności sorpcyjnej węgla. Zatrzymane zanieczyszczenia mają zróżnicowane właściwości fizyczno-chemiczne. Zanieczyszczenia mineralne obserwowane są jako rosnąca zawartość popiołu, podczas gdy substancje organiczne (lotne – termodesorbowalne) obserwowane są jako rosnący ubytek masy podczas ogrzewania w atmosferze obojętnej. Zmiany każdego z tych wskaźników były proporcjonalne do objętości wody przefiltrowanej przez złożo węgla aktywnego.

Rys. 3. Krzywe CV dla węgla aktywnych w roztworze o pH=1 (HNO_3), zawierającym $0,05 \text{ mol/dm}^3$ azotan(III)

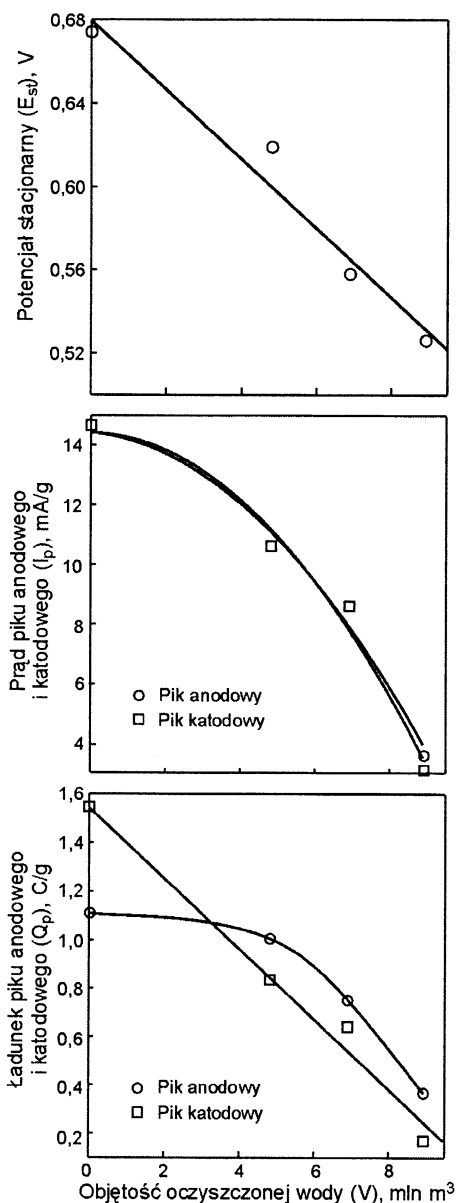
Rys. 4. Zmiana wartości powierzchni właściwej, liczby jodowej, zawartości popiołu oraz względnego ubytku masy węgla aktywnego podczas wygrzewania w helu w zakresie temperatur 150-600 °C w zależności od objętości przefiltrowanej wody

Wcześniejsze badania wyraźnie wskazują, że chemiczna budowa powierzchni węgla aktywnego wyraźnie wpływała na przebieg reakcji utleniania i redukcji jonów żelaza rejestrowanej metodą cyklicznej voltamperometrii [10]. Podjęto więc próbę zastosowania tej metody do oceny stopnia zużycia węgla aktywnego stosowanego w procesie oczyszczania wody. Z zarejestrowanych krzywych voltamperometrycznych (rys. 3) wyznaczono wartości prądów pików anodowych (I_{pa}) i katodowych (I_{pk}), jak i ładunki (Q_{pa} i Q_{pk}) przenoszone w procesie utleniania-redukcji jonów żelaza (tab. 2).

Tabela 2. Parametry próbek węgla aktywnego wyznaczone z krzywych CV

Węgiel aktywny	E_{st} mV	I_{pa} mA/g	Q_{pa} C/g	I_{pk} mA/g	Q_{pk} C/g
WA0	+672	14,5	1,11	14,5	1,525
WA1	+619	10,6	1,005	10,6	0,835
WA2	+558	8,6	0,752	8,6	0,642
WA3	+526	3,6	0,367	3,1	0,172

W trakcie badań elektrochemicznych rejestrowano również wartości potencjału stacjonarnego (E_{st}) proszkowej elektrody węglowej w obecności jonów żelaza (tab. 2). Na rysunku 5 przedstawiono trend zmian mierzonych parametrów elektrochemicznych w zależności od objętości przefiltrowanej wody. Wszystkie wyniki miały wyraźną tendencję malejącą, co wskazuje na zmiany tekstury (wypełnienie struktury porowatej) i chemicznej budowy warstwy powierzchniowej badanego węgla aktywnego zachodzące w wyniku jej stopniowego



Fys. 5. Zmiana wartości potencjału stacjonarnego, prądu pików anodowego i katodowego oraz ładunku pików anodowego i katodowego w zależności od objętości przefiltrowanej wody

pokrywania substancjami obecnymi w oczyszczanej wodzie. Towarzyszyły temu zmiany aktywności elektrochemicznej powierzchni elektrody proszkowej sporządzonej ze zużytego materiału węglowego. Zdolność utleniająco-redukcyjna badanego węgla wykazała pewne różnice w początkowym okresie eksploatacji (wyższa zdolność do redukcji jonów żelaza), ale wraz z upływem czasu (i objętości przefiltrowanej wody) wartości ładunku pików redukcji i utleniania malały i zbliżyły się do siebie. Zaobserwowano wyraźny – zbliżony do liniowego – spadek potencjału stacjonarnego (E_{st}) wraz ze wzrostem objętości oczyszczonej wody (rys. 5), co można przedstawić za pomocą równania prostej o współczynniku korelacji $r=0,9795$:

$$E_{st} = 679,4 - 16,6V \quad (1)$$

w którym:

V – objętość przefiltrowanej wody, mln m^3

Również zdolność do redukcji jonów żelaza malała prawie liniowo wraz z objętością wody przepływającej przez złożę węglowe, co można przedstawić za pomocą równania prostej ($r=0,9914$):

$$Q_{pk} = 1,544 - 0,145V \quad (2)$$

Porównanie zastosowanych w niniejszej pracy metod oceny stopnia zużycia węgla aktywnego wykorzystywanego w procesie oczyszczania wody pozwala na stwierdzenie ich zbliżonej przydatności do tego celu. Dotyczy to powszechnie dotąd stosowanych metod, a także zaproponowanych w niniejszej pracy. Porównanie uzyskanych wyników wskazuje, że najsilniejszą zależność od ilości oczyszczonej wody wykazuje metoda woltamperometrii cyklicznej. Spośród kilku możliwych parametrów opisujących elektrochemiczne zachowanie się badanych węgli aktywnych, ładunek pików redukcji jonów Fe(III) w środowisku kwasowym wydaje się być najbardziej czułym wskaźnikiem stopnia zużycia węgla. Stopień zmniejszenia ładunku (ok. 9-krotny), rozkład punktów eksperymentalnych oraz bliska zeru wartość dla węgla najbardziej zużytego wskazują na jego największą przydatność. Także w metodzie termogravimetrycznej uzyskano wyniki wskazujące na silną zależność względnego ubytku masy węgla aktywnego w wybranym zakresie temperatur od stopnia jego zużycia.

Podsumowanie

Zaproponowane w niniejszej pracy metody oceny stopnia zużycia węgla aktywnego w procesie oczyszczania wody odznaczają się istotnymi zaletami, w porównaniu do metod stosowanych dotychczas, przy czym uzyskane tymi metodami informacje uzupełniają się nawzajem. Metoda cyklowoltamperometryczna charakteryzuje stopień pokrycia (blokowanie powierzchni aktywnej elektrochemicznie) powierzchni węgla aktywnego zanieczyszczeniami obecnymi w wodzie, natomiast termogravimetria informuje o ilości zanieczyszczeń podlegających termodesorpcji. Na uwagę zasługuje silna i czytelna zależność wartości zmierzonych parametrów od ilości oczyszczonej wody.

LITERATURA

1. A. L. KOWAL, M. ŚWIDERSKA-BRÓZ: *Oczyszczanie wody*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa–Wrocław 1997.
2. J. NAWROCKI, S. BIŁOZOR: *Uzdatnianie wody, procesy chemiczne i biologiczne*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa–Poznań 2000.
3. H. JANKOWSKA, A. ŚWIĄTKOWSKI, J. CHOMA: *Active Carbon*. Ellis Horwood Ltd., New York 1991.
4. F. DERBYSHIRE, M. JAGTOYEN, R. ANDREWS, A. RAO, I. MARTIN-GULLON, E. A. GRULKE: *Chemistry and Physics of Carbon* [Ed. L. R. RADOVIC]. Vol. 24, Marcel Dekker, New York 2001.
5. H. SONTHEIMER, J. C. CRITTENDEN, R. S. SUMMERS: *Activated Carbon for Water Treatment*. DVGW-Forschungsstelle, Karlsruhe, 2 ed., 1988.
6. P. N. CHEREMISINOFF, F. ELLERBUSCH: *Carbon Adsorption Handbook*. Ann Arbor Science Publishers Inc., Ann Arbor 1978.

7. Z. DĘBOWSKI, J. LACH: Krajowe stacje uzdatniania wód powierzchniowych stosujące węgle aktywne. Mat. konf. „Węgiel aktywny w ochronie środowiska i przemyśle”, Politechnika Częstochowska, Częstochowa–Ustroń 2004, ss. 207–212.
8. H. GRAJEK, Z. WITKIEWICZ: Badania węgla aktywnych stosowanych do oczyszczania wody przeznaczonej do celów spożywczych. Biuletyn WAT, 1999, tom 48, nr 6, ss. 17–25.
9. M. SZMECHTIG-GAUDEN, R. BUCZKOWSKI, A. P. TERZYK, P. A. GAUDEN: Wpływ eksploatacji złoża sorpcyjnego na zmianę struktury porowatej węgla aktywnego. *Ochrona Środowiska*, 2003, nr 2, ss. 9–20.
10. S. BINIAK, A. ŚWIĄTKOWSKI, M. PAKUŁA: Chemistry and Physics of Carbon [Ed. L. R. RADOVIC]. Vol. 24, Marcel Dekker, New York 2001, pp. 125–225.

Świątkowski, A., Biniak, S., Pakuła, M., Trykowski, G. Estimating the Extent of Depletion of Active Carbon in Water Treatment Process. *Ochrona Środowiska* 2005, Vol. 27, No. 1, pp. 3–6.

Abstract: Comparative studies were carried out to assess the usefulness of the available methods for estimating the extent of depletion of the active carbon used in the water treatment process. For this purpose, we made use of extruded active carbon samples from filter beds after passage of three different quantities of water. The specific BET surface area was determined for each sample on the basis of low-temperature nitrogen adsorption,

iodine number, ash content, and loss of mass during thermogravimetric heating from 150 °C to 600 °C. Also for each sample the cyclic voltammetric curve was recorded by the powdered carbon electrode technique, using Fe(III) ions in acidic solution as depolarizers. The results were correlated with the volumetric water flow through the active carbon filters. The benefits offered by each method when estimating the extent of depletion of the active carbon in the course of the water treatment process were analyzed.

Keywords: Active carbon, depletion, water treatment, sorption capacity.