

Andrzej Świątkowski, Stanisław Biniak, Maciej Pakuła, Grzegorz Trykowski

## Badania skuteczności regeneracji węgla aktywnego stosowanego w procesie oczyszczania wody

Granulowane węgle aktywne są szeroko stosowane w układach oczyszczania wody, przede wszystkim do usuwania śladowych ilości substancji organicznych [1–6]. Zużyte węgle aktywne, o wyczerpanej zdolności adsorpcyjnej, mogą być deponowane na składowisku, spalane lub regenerowane i zwracane do ponownego wykorzystania. Regeneracja zużytych węgla aktywnych jest ostatnio dość powszechnie stosowanym rozwiązaniem korzystnym ze względów ekonomicznych i jednocześnie dogodnym z punktu widzenia ochrony środowiska [7–11]. Najczęściej stosuje się regenerację termiczną (wysokotemperaturową) w specjalnie do tego celu przystosowanych piecach. Na jej opłacalność istotny wpływ wywierają jednak właściwości regenerowanego węgla, od których zależy stopień utraty jego masy (wypalenia). W procesie tym można wyróżnić etap odwadniania i suszenia węgla (z jednoczesną desorpcją substancji lotnych), desorpcję i pirolityczny rozkład mniej lotnych substancji organicznych zaadsorbowanych w porach węgla oraz wypalanie powstałego węgla pirolitycznego. Ten ostatni etap nazywany reaktywacją stanowi kontrolowaną gazyfikację zawartego w porach węgla o pirolitycznym pochodzeniu w temperaturze około 800°C w atmosferze utleniającej (zwykle pary wodnej, dwutlenku węgla lub mieszaniny obu tych substancji). Daje to w wyniku usunięcie zwęglonej pozostałości i odsłonięcie oryginalnej (pierwotnej) struktury porowatej węgla aktywnego.

Należy zaznaczyć, że węgle aktywne w procesie oczyszczania wody gromadzą w porach nie tylko substancje organiczne (kwasy huminowe, trihalometany, pochodne fenolu), ale także pewną ilość substancji nieorganicznych (w tym metale ciężkie). Rodzaj i zawartość metali w zużytych węglach aktywnych zależą od procesów jednostkowych zastosowanych w oczyszczaniu wody. Przykładem może być obecność związków glinu i żelaza, które na powierzchni węgla mogą katalizować reakcje zachodzące podczas jego termicznej regeneracji. Ogólnie można stwierdzić, że rodzaj i ilość substancji organicznych, jak i nieorganicznych, nagromadzonych w porach zużytych węgla aktywnych, po ich wykorzystaniu w procesie oczyszczania wody, mają istotne znaczenie dla przebiegu i efektu ich regeneracji.

Celem niniejszej pracy była ocena skuteczności usuwania zanieczyszczeń zatrzymanych w porach węgla aktywnego, z wykorzystaniem różnych metod i różnych warunków regeneracji.

### Metodyka badawcza

Przedmiotem badań był analizowany już wcześniej formowany węgiel aktywny [12], przez którego złożę w zakładzie wodociągowym przepłynęło 8,93 mln m<sup>3</sup> oczyszczanej wody. Wstępne przygotowanie węgla polegało na jego wysuszeniu do stałej masy w temperaturze 110 °C.

Do określenia możliwości usuwania zanieczyszczeń z powierzchni zużytego węgla aktywnego zastosowano następujące metody:

- przepuszczanie różnych ilości wody destylowanej (przez 1 dobę i 7 dób) przez kolumny z węglem; proporcja objętości przepływającej wody do objętości złoża wynosiła 1:1 w czasie 1 godz.,

- przepuszczanie rozcieńczonego kwasu azotowego (0,1 mol/dm<sup>3</sup>) przez kolumny z węglem (przez 1 dobę); proporcja objętości przepływającego roztworu kwasu do objętości złoża wynosiła 1:1 w czasie 1 godz.,

- odmywanie zanieczyszczeń z węgla etanolem przez 1 godz. (200 cm<sup>3</sup> na 20 g węgla) wraz ze wspomaganie ultradźwiękami,

- ekstrakcja dwutlenkiem węgla zawierającym etanol w warunkach nadkrytycznych (214 Ndm<sup>3</sup>+18,2 cm<sup>3</sup>) przez 5 godz., a następnie czystym dwutlenkiem węgla (85 Ndm<sup>3</sup>) przez 2 godz. w temp. 45 °C i pod ciśnieniem 15 MPa,

- termiczne traktowanie w próżni (10<sup>-2</sup> Pa), odpowiednio w temperaturach 400 °C i 900 °C, przez 3 godz.

Symbole nadane otrzymanym w wyniku zastosowanych metod regeneracji preparatom zestawiono w tabeli 1.

Dla wszystkich otrzymanych próbek węgla regenerowanych oraz dla próbki wyjściowej (węgiel zużyty) i próbki czystego węgla handlowego obliczono powierzchnię właściwą (SBET) oraz objętości mikro- (V<sub>mi</sub>) i mezoporów (V<sub>me</sub>) na

Tabela 1. Węgle aktywne i metody regeneracji

Symbol węgla	Metoda regeneracji	Warunki regeneracji
WA3	Węgiel zużyty	–
WA3RW1	Przemywanie wodą	1 doba
WA3RW7	Przemywanie wodą	7 dób
WA3RK1	Przemywanie kwasem	HNO <sub>3</sub> (0,1 mol/dm <sup>3</sup> ), 1 doba
WA3RE	Ekstrakcja etanolem (ultradźwięki)	1 godz.
WA3RS	Ekstrakcja nadkrytyczna CO <sub>2</sub> z etanolem	45 °C, 15 MPa
WA3RT4	Wygrzewanie w próżni	400 °C, 10 <sup>-2</sup> Pa
WA3RT9	Wygrzewanie w próżni	900 °C, 10 <sup>-2</sup> Pa
WA0	Węgiel wyjściowy (handlowy)	–

Tabela 2. Parametry charakteryzujące strukturę porowatą i zdolności sorpcyjne węgla aktywnego

Symbol węgla	Powierzchnia właściwa ( $S_{BET}$ ) m <sup>2</sup> /g	Objętość mikroporów ( $V_{mi}$ ) cm <sup>3</sup> /g	Objętość mezoporów ( $V_{me}$ ) cm <sup>3</sup> /g	Liczba jodowa (LJ) mg/g
WA3	420*	0,221	0,107	414*
WA3RW1	419	0,206	0,108	423
WA3RW7	415	0,201	0,104	481
WA3RK1	649	0,325	0,132	542
WA3RE	411	0,192	0,091	322
WA3RS	234	0,118	0,083	352
WA3RT4	584	0,280	0,130	724
WA3RT9	674	0,325	0,101	995
WA0	1140*	0,589	0,215	922*

\* wg [12]

podstawie izoterm adsorpcji azotu wyznaczonych w temperaturze  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $77,4\text{ K}$ ), korzystając z aparatu ASAP 2010 Micromeritics. Wyznaczono także wartości liczby jodowej (LJ) wg PN-EN 12902. Otrzymane wyniki zestawiono w tabeli 2.

Zbadano również zmiany właściwości chemicznych regenerowanych węgli aktywnych, w odniesieniu do węgla zużytego i wyjściowego węgla handlowego, przez oznaczenie pH zawiesiny węgla w roztworze chlorku sodu ( $0,1\text{ mol/dm}^3$ ). Wykonano także analizy termiczne próbek węgla oraz oznaczono zawartość w nich popiołu (wg PN-EN 12902). Krzywe TG zarejestrowano wykorzystując aparat Universal V3.0G TA Instruments. Z otrzymanych krzywych TG wyznaczono względne ubytki masy próbek węgla podczas wygrzewania w atmosferze obojętnej w zakresie temperatur  $150+600\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Otrzymane wartości pH, względne ubytki masy i zawartość popiołu zestawiono w tabeli 3.

Tabela 3. Parametry charakteryzujące właściwości chemiczne węgla aktywnego

Symbol węgla	pH w roztw. NaCl ( $0,1\text{ mol/dm}^3$ )	Względny ubytek masy ( $\Delta m_{150-600}/m_{150}$ ) %	Zawartość popiołu %
WA3	6,83	14,45*	12,47*
WA3RW1	7,41	15,99	11,09
WA3RW7	7,20	16,57	11,06
WA3RK1	2,98	15,48	2,21
WA3RE	7,24	19,69	11,38
WA3RS	7,12	19,30	11,55
WA3RT4	8,99	8,61	12,19
WA3RT9	12,43	3,18	14,98
WA0	7,44	3,21*	7,77*

\* wg [12]

Przeprowadzono również badania właściwości elektrochemicznych próbek węgla, stosując je jako elektrody proszkowe w pomiarach cyklowoltamperometrycznych. Krzywe CV zarejestrowano w roztworach o  $\text{pH}=1$  zawierających  $\text{HNO}_3$  i jony  $\text{Fe}^{3+}$  ( $0,05\text{ mol/dm}^3$ ) jako depolaryzator [13]. Pomiary przeprowadzono korzystając z analizatora elektrochemicznego AUTOLAB (Eco Chemie), wyposażonego w potencjostat PGSTAT 10 i oprogramowanie GPES 4.9. Zastosowano system trójelektrodowy z węglową proszkową elektrodą roboczą (100 mg), platynową przeciwelektrodą i nasyconą elektrodą kalomelową (NEK), jako elektrodą odniesienia. Szybkość przemiatań potencjałem wynosiła  $3\text{ mV/s}$ . W pierwszej kolejności określono wartości potencjału stacjonarnego ( $E_{st}$ ) proszkowej elektrody węglowej w obecności jonów żelaza(III). Z zarejestrowanych krzywych CV, podobnie jak w pracy [12], wyznaczono wartości prądów pików

anodowych ( $I_{pa}$ ) i katodowych ( $I_{pk}$ ) oraz ładunki ( $Q_{pa}$  i  $Q_{pk}$ ) przenoszone w procesie utleniania-redukcji jonów żelaza. Otrzymane wyniki przedstawiono w tabeli 4.

Tabela 4. Parametry próbek węgla aktywnego wyznaczone z krzywych CV

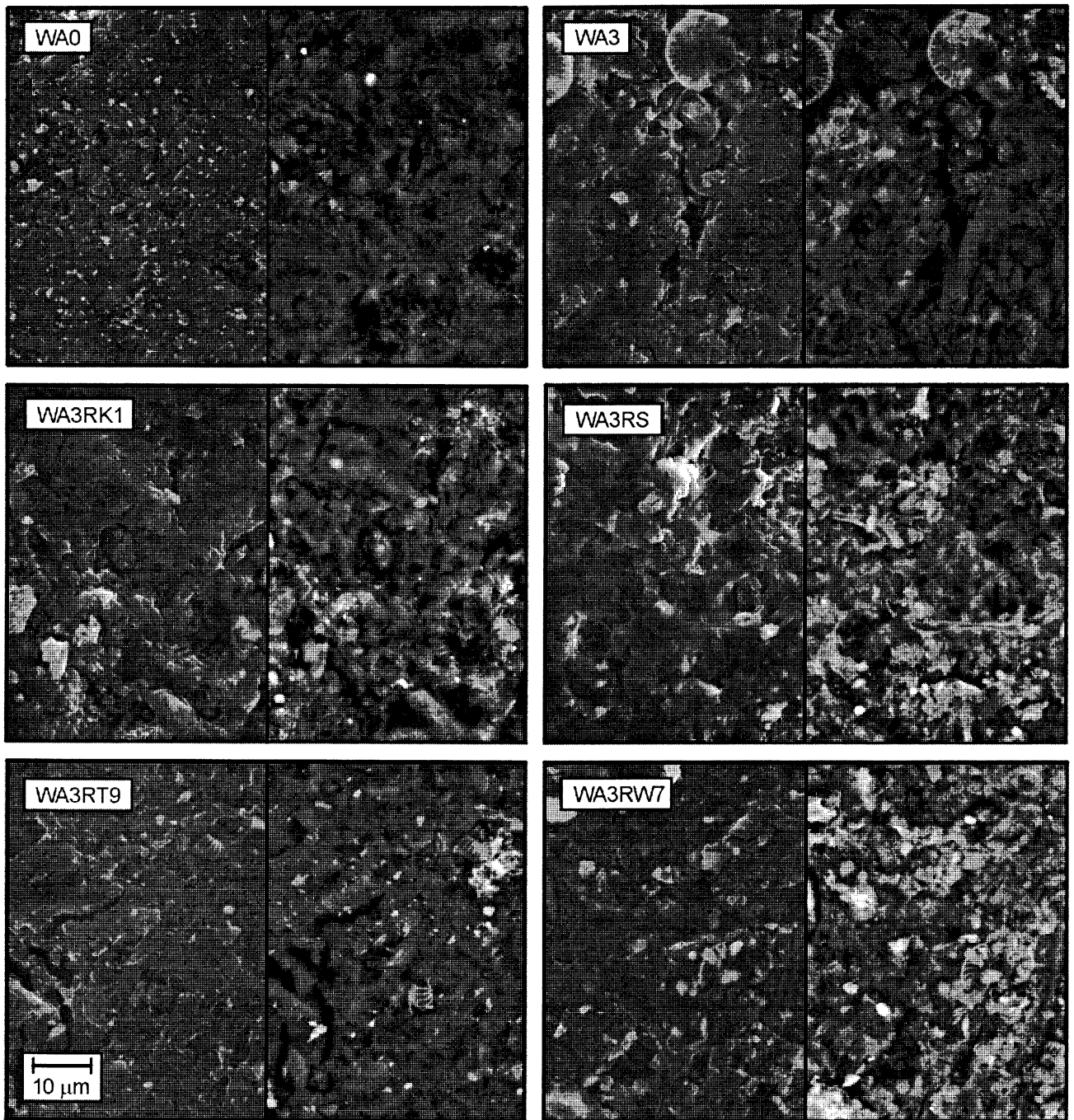
Symbol węgla	$E_{st}$ mV	$I_{pa}$ mA/g	$Q_{pa}$ C/g	$I_{pk}$ mA/g	$Q_{pk}$ C/g
WA3*	+526	3,6	0,37	3,1	0,17
WA3RW1	+548	15,1	1,71	14,1	1,63
WA3RW7	+497	7,6	0,97	4,8	0,67
WA3RK1	+559	15,2	1,69	17,8	1,67
WA3RE	+498	7,0	0,71	6,0	0,42
WA3RS	+514	10,6	1,10	10,6	0,96
WA3RT4	+457	9,6	0,92	9,5	0,76
WA3RT9	+374	7,0	0,91	6,5	0,91
WA0*	+672	14,5	1,11	14,5	1,53

\* wg [12]

Dodatkowo dla badanych próbek wykonano zdjęcia z zastosowaniem skaningowego mikroskopu elektronowego (LEO Electron Microscopy Ltd., model 1430 VP). Zdjęcia reprezentatywnych miejsc wybranych próbek węgla wykonane przy tym samym powiększeniu ( $3000\times$ ) przedstawiono na rysunku 1.

## Dyskusja wyników

Wyznaczone wartości powierzchni właściwej ( $S_{BET}$ ) oraz objętości mikro- ( $V_{mi}$ ) i mezoporów ( $V_{me}$ ) wykazały duże zróżnicowanie, w zależności od zastosowanej metody regeneracji oraz warunków jej prowadzenia. Najlepsze odtworzenie parametrów struktury porowatej zaobserwowano (tab. 2) dla węgla wygrzanego w wysokiej temperaturze (WA3RT9) oraz odmytego rozcieńczonym roztworem kwasu azotowego (WA3RK1). Jednakże żadna z zastosowanych metod nie przywróciła porowatości w stopniu zadowalającym, a niektóre nawet spowodowały pogorszenie struktury porowatej materiału. Przemycanie zużytego węgla rozcieńczonym roztworem kwasu azotowego usunęło części mineralne pochodzące zarówno z pochłoniętych zanieczyszczeń, jak i popiołu obecnego w materiale węglowym, natomiast wygrzewanie w próżni usunęło zaadsorbowane substancje organiczne poprzez odparowanie lotnych związków organicznych oraz zwęglenie pozostałych [14]. Potwierdziły to wyniki oznaczeń ubytku masy węgla podczas termodesorpcji oraz zawartości popiołu w badanych próbkach (tab. 3). Żadna z metod, oprócz wygrzewania w próżni, nie prowadziła do spadku ilości termodesorbowanych substancji obecnych na powierzchni



Rys. 1. Zdjęcia powierzchni wybranych próbek węgla aktywnego, wykonane skaningowym mikroskopem elektronowym (Mag=3 KX, EHT=18 kV), przy użyciu detektora elektronów wtórnych (lewa strona) oraz detektora elektronów elastycznie odbitych (prawa strona)

zużytego węgla (charakteryzowanego przez względny ubytek masy w zakresie temperatur 150+600 °C). Wyrzutowanie węgla w próżni prowadziło do destrukcji grup funkcyjnych zanieczyszczeń organicznych o charakterze kwasowym (kwas huminowe [15], fenole) i obecnych na powierzchni węgla [14], wraz z utworzeniem zasadowych struktur pironopodobnych. Jednocześnie zachowana została zasadowość części mineralnych (wodorotlenki, tlenki metali). Wyjaśnia to duży wzrost pH zawiesiny węgla regenerowanych termicznie (tab. 3), przy czym zmiany pH korelowały ze zmianami potencjału stacjonarnego węglowych elektrod proszkowych (tab. 4).

Pozostałe parametry wykazały znaczne zróżnicowanie, w zależności od zastosowanej metody i warunków prowadzenia procesu regeneracji. Odmycie węgla roztworem kwasu azotowego i etanolem oraz ekstrakcja dwutlenkiem węgla

prowadziły do wzrostu elektrochemicznej aktywności jego struktur powierzchniowych w procesie redukcji i utleniania jonów żelaza. Najsilniejszy efekt wzrostu aktywności elektrochemicznej zaobserwowano dla próbek węgla WA3RW1 i WA3RK1. Krótkotrwałe przemywanie wodą prawdopodobnie usunęło słabo związane substancje blokujące aktywną elektrochemicznie część powierzchni węgla, która po dalszym odmyciu straciła swoją aktywność.

Zmiany w strukturze powierzchni węgla, spowodowane procesami regeneracji, ilustrują odpowiednie zdjęcia (rys. 1). Lewa część każdego zdjęcia daje informacje o topografii próbki, podczas gdy prawa strona informuje o różnicach w składzie pierwiastkowym (chemicznym) warstwy powierzchniowej węgla. Największe wizualne podobieństwo do węgla czystego (WA0) zaobserwowano dla próbki WA3RT9,

a następnie w mniejszym stopniu dla próbek WA3RK1 i WA3RW7. Korelowało to ze stwierdzonym stopniem regeneracji strukturalnej lub chemicznej węgla zużytego. Jednocześnie stwierdzono podobieństwo obrazów węgla zużytego (WA3) i ekstrahowanego dwutlenkiem węgla (WA3RS), potwierdzające nieskuteczność regeneracyjną tego procesu.

## Podsumowanie

Zastosowanie różnych metod regeneracji węgla aktywnego zużytego w procesie oczyszczania wody daje zróżnicowany efekt końcowy. Spośród metod zastosowanych w niniejszej pracy dużą skutecznością odznaczało się szczególnie wygrzewanie węgla w próżni. Ten sposób postępowania prowadził do desorpcji lotnych zanieczyszczeń organicznych i karbonizacji pozostałych (i depozycji w porach). Struktura porowata po regeneracji, w porównaniu z węglem użytym, uległa znacznemu odblokowaniu, ale opisujące ją parametry odbiegały jeszcze znacznie od węgla handlowego. Jej odtworzenie możliwe było tylko w wypadku zastosowania czynników reaktywnych (dwutlenek węgla lub para wodna). Zawartość substancji nieorganicznych nie uległa przy tym zmianie. Odwrotny efekt dało odmywanie rozcieńczonym kwasem, tzn. uzyskano radykalne obniżenie zawartości substancji mineralnych. Pozostałe metody, tzn. odmywanie wodą destylowaną, ekstrakcja alkoholem etylowym, czy ekstrakcja dwutlenkiem węgla z etanolem w warunkach nadkrytycznych dały efekty znacznie mniejsze (niewielkie usunięcie zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych, małe zmiany w strukturze porowatej).

W ocenie poszczególnych metod badawczych, określających skuteczność regeneracji węgla, wykazano dużą przydatność pomiaru powierzchni właściwej węgla, względnego ubytku jego masy podczas ogrzewania i zawartości popiołu, przy czym wiarygodną interpretację wyników może zapewnić rozpatrywanie wszystkich tych parametrów łącznie. Pozostałe metody badawcze, tj. liczba jodowa, woltamperometria i pH zawiesiny węgla, dały wyniki mniej jednoznaczne. Z tego względu nadają się one raczej do oceny zmian właściwości węgla aktywnych, wynikających z zastosowania określonego procesu i warunków jego prowadzenia, niż do porównania skuteczności różnych metod regeneracji.

*Praca została wykonana częściowo w ramach projektu badawczego nr 3 T09B 067 29, sfinansowanego przez Ministerstwo Nauki i Informatyzacji.*

## LITERATURA

1. A. L. KOWAL, M. ŚWIDERSKA-BRÓŹ: *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. P. N. CHEREMISINOFF, F. ELLERBUSCH: *Carbon Adsorption Handbook*. Ann Arbor Science Publishers Inc., Ann Arbor 1978.
5. 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, pp. 1–66.
6. Z. DĘBOWSKI, J. LACH: *Krajowe stacje uzdatniania wód powierzchniowych stosujące węgle aktywne*. Mat. konf. „Węgiel aktywny w ochronie środowiska i przemyśle”, Częstochowa—Ustroń, Wyd. Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2004, ss. 207–212.
7. G. SAN MIGUEL, S. D. LAMBERT, N. J. D. GRAHAM: *The regeneration of field-spent granular-activated carbons*. *Water Res.*, 2001, Vol. 35, No. 11, pp. 2740–2748.
8. B. NOWOK: *Przemysłowa regeneracja węgla aktywnych stosowanych do uzdatniania wody*. *Ochrona Środowiska*, 1997, nr 4, ss. 33–35.
9. Z. DĘBOWSKI, B. NOWOK: *Parametry regeneracji węgla aktywnych stosowanych do uzdatniania wody w ZPW „Dzieckowice”*. *Ochrona Środowiska*, 1999, nr 4, ss. 37–40.
10. L. DĄBEK: *Wybrane metody regeneracji zużytych węgla aktywnych*. Mat. konf. „Węgiel aktywny w ochronie środowiska i przemyśle”, Częstochowa—Ustroń, Wyd. Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2004, ss. 404–418.
11. J. LACH, W. KWIATKOWSKA-WÓJCIK: *Wpływ parametrów regeneracji węgla aktywnych stosowanych do uzdatniania na ich strukturę porowatą*. Mat. konf. „Węgiel aktywny w ochronie środowiska i przemyśle”, Częstochowa—Ustroń, Wyd. Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2004, ss. 419–427.
12. A. ŚWIĄTKOWSKI, S. BINIAK, M. PAKUŁA, G. TRYKOWSKI: *Metody oceny stopnia zużycia węgla aktywnego w procesie oczyszczania wody*. *Ochrona Środowiska*, 2005, nr 1, ss. 3–6.
13. 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.
14. 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.
15. J. S. GAFFNEY, N. A. MARLEY, K. A. ORLANDINI: *Humic and fulvic acids* [Eds. J.S. GAFFNEY, N.A. MARLEY, S.B. CLARK], ACS Symposium Series, Vol. 651, American Chemical Society, Washington DC 1996, pp. 26–40.

Świątkowski, A., Biniak, S., Pakuła, M., Trykowski, G. **Removal of Pollutants Accumulating on the Surface of the Active Carbon Used in Drinking Water Treatment**. *Ochrona Środowiska* 2005, Vol. 27, No. 3, pp. 9–12.

**Abstract:** Different methods of removing the various pollutants that accumulate on the surface of extruded granular active carbon (GAC) were examined for efficiency in drinking water treatment. The study was carried out with samples of spent GAC taken from a filter bed through which a known quantity of water had passed. The following GAC regeneration methods were tested: passage of different volumes of distilled water and diluted nitric acid through columns of spent GAC; ultrasonic flushing

with ethanol; extraction with supercritical, ethanol-containing CO<sub>2</sub>, and thermal treatment under vacuum at different temperatures. The specific surface area (BET) and the micro- and mesopore volumes were determined for each sample, using the low-temperature (77.4 K) N<sub>2</sub> adsorption isotherm. Determinations were also carried out for the iodine number, the pH of the carbon slurry in the NaCl solution, ash content, and loss of mass during thermogravimetric heating from 150 °C to 600 °C. SEM images were obtained. Cyclic voltammetric curves were recorded for each sample, using the powdered carbon electrode technique with iron(III) ions in acid solution as depolarizers.

**Keywords:** Active carbon, water treatment, regeneration.