

Małgorzata Perchuc, Paweł Król, Paweł Grąbczewski

## Badania adsorpcji kwasów humusowych z roztworów wodnych na pylistym węglu aktywnym

Problem naturalnych substancji organicznych, w tym głównie kwasów humusowych (KH) oraz metaloorganicznych związków żelaza i rzadziej manganu, występuje najczęściej w wodach barwnych pochodzących z formacji brunatnowęglowej oraz z płytszych warstw o wyraźnych wpływach bagiennie-torfowych. Substancje organiczne występujące w określonych środowiskach wód podziemnych są bardzo zróżnicowane. W płytkich wodach podziemnych zasilanych infiltracyjnie występują zwykle różnego rodzaju związki humusowe, powstające głównie w procesach glebotwórczych. Najintensywniejsze procesy ługowania przebiegają w kwasowym środowisku gleb bagiennych i torfowych. Wówczas występują humiany, kwasy fulwowe i inne, nadając wodzie żółte, brązowe lub brunatne zabarwienie [1]. Także wody kontaktujące się z węglami brunatnymi (miocenska formacja brunatnowęglowa) są wzbogacone w kwasy humusowe. Woda podziemna zawierająca kwasy humusowe, poza znaczną intensywnością barwy, charakteryzują się zwiększoną wartością wskaźników zanieczyszczenia organicznego (ogólny węgiel organiczny, absorbancja w nadfiolecie, utlenialność). Wartości tych wskaźników są ze sobą ściśle powiązane i powinny wykazywać dużą korelację. Do usuwania z wody kwasów humusowych zastosowanie znalazł węgiel aktywny, zarówno w postaci granulowanej, jak i pylistej [2–4]. O jego przydatności decyduje zdolność sorpcyjna, którą można wyznaczyć z izoterm adsorpcji.

### Cel i Metodyka badań

Celem badań było określenie przebiegu i skuteczności usuwania kwasów humusowych z modelowych roztworów wodnych na pylistym węglu aktywnym (PWA), którego charakterystykę podano w tabeli 1. Badania przeprowadzono w układzie porcjowym (nieprzepływowym), a ich wyniki przedstawiono w postaci izoterm adsorpcji. Ponadto określono korelacje pomiędzy stężeniem kwasów humusowych, intensywnością barwy wody oraz jej utlenialnością i absorbancją w nadfiolecie ( $\lambda=254\text{ nm}$ ).

W testach naczyniowych wyznaczono dawki PWA, niezbędne do uzyskania założonej intensywności barwy wody równej  $10\text{ gPt/m}^3$ . Badaniom poddano wodne roztwory kwasów humusowych o charakterze wód z pokładów węgla brunatnego oraz torfu, których skład podano w tabeli 2.

Tabela 1. Właściwości pylistego węgla aktywnego (wg producenta – Gryfskand, Hajnówka)  
Table 1. Properties of the powdered active carbons (as specified by the manufacturer: Gryfskand, Hajnówka)

Parametr, jednostka	Węgiel aktywny		
	CWZ-30	CWZ-22	CWH-22
Liczba metylenowa, $\text{cm}^3$	34	28	29
Wilgotność, %	0,3	0,6	0,7
Popiół, %	4,2	4,1	0,8
pH wyciągu wodnego	>8	10,6	5,8
Uziarnienie >0,12 mm, %	1,50	6,3	0,5
Uziarnienie <0,063 mm, %	83,6	72,6	85,5

Tabela 2. Charakterystyka modelowych roztworów wodny  
Table 2. Characteristics of model water solutions

Wskaźnik, jednostka	Woda zawierająca		Założona wartość końcowa
	ekstrakt z węgla brunatnego	ekstrakt z torfu	
Temperatura, °C	15	15	–
pH	7,54	7,50	–
Mętność, NTU	0,80±1,86	0,66±1,30	–
Barwa, $\text{gPt/m}^3$	15±155	27±212	10
Kwasy humusowe, $\text{g/m}^3$	4,3±33,9	3,5±39,9	3
Utlenialność, $\text{gO}_2/\text{m}^3$	1,59±6,16	2,18±10,67	1,2
Absorbancja w $\text{UV}_{254\text{nm}}^{1\text{m}}$	5,3±33,4	5,1±34,2	2,4
$E_4/E_6$	4,3	7,50	–
Żelazo ogólne, $\text{gFe/m}^3$	0,20±0,45	0,20±0,30	–
Mangan, $\text{gMn/m}^3$	0,02±0,17	0,01±0,12	–

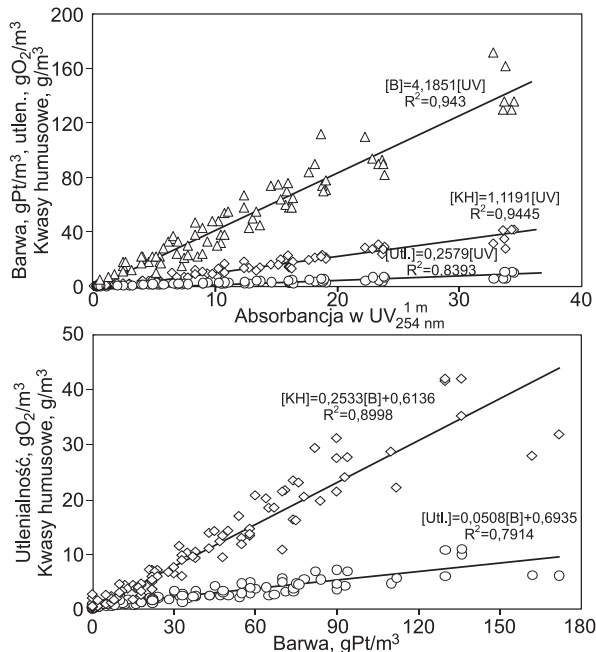
Do przygotowania roztworów modelowych zastosowano ekstrakty z węgla brunatnego i torfu, otrzymane w laboratorium zgodnie z metodyką podaną przez Stevensona [5]. Barwę wodzie modelowej nadawały kwasy humusowe o wartości indeksu humifikacji ( $E_4/E_6$ ) odpowiednio 7,5 i 4,3. Wartość tego indeksu maleje wraz ze wzrostem masy cząsteczkowej i stopnia kondensacji (zawartości węgla w cząsteczce) oraz wiekiem materiału humusowego. Opierając się na wartości indeksu humifikacji stwierdzono, że woda z ekstraktem z torfu zawierała kwasy fulwowe ( $E_4/E_6=6,0 \div 8,5$ ), natomiast woda z ekstraktem z węgla brunatnego zawierała kwasy huminowe ( $E_4/E_6 < 5$ ) [5].

Izoterm adsorpcji substancji humusowych wyznaczono przystając dawce PWA i zmiennym stężeniu kwasów humusowych. W każdej serii badań przygotowano 8 roztworów wyjściowych o zawartości ekstraktu  $0,25 \text{ dm}^3/\text{m}^3$ ,  $0,5 \text{ dm}^3/\text{m}^3$ ,  $0,75 \text{ dm}^3/\text{m}^3$ ,  $1,0 \text{ dm}^3/\text{m}^3$ ,  $1,25 \text{ dm}^3/\text{m}^3$ ,  $1,5 \text{ dm}^3/\text{m}^3$ ,  $2,0 \text{ dm}^3/\text{m}^3$  i  $3,0 \text{ dm}^3/\text{m}^3$ , co pozwoliło na uzyskanie wody o barwie w zakresie  $15 \div 155 \text{ gPt}/\text{m}^3$  (w przypadku ekstraktu z węgla brunatnego) oraz  $16 \div 133 \text{ gPt}/\text{m}^3$  (w przypadku ekstraktu z torfu). Do wody dodano PWA w ilości  $500 \text{ g}/\text{m}^3$ , po czym próbki poddano mieszananiu w czasie 2 h, a następnie oddzielano węgiel od wody i oznaczano w wodzie zawartość zanieczyszczeń organicznych.

Druga część badań miała na celu określenie wymaganej dawki pylistego węgla aktywnego w zależności od początkowej barwy wody. W przypadku każdej wody o określonej intensywności barwy przeprowadzono badania przy czterech dawkach PWA. Badania przeprowadzono przy stałym czasie kontaktu wody z węglem równym 2 h, postępując tak samo jak przy wyznaczeniu izoterm adsorpcji. W próbkach wody po kontakcie z węglem aktywnym oznaczono pH, barwę, utlenialność, absorbancję w nadfiolecie ( $\lambda=254 \text{ nm}$ ) oraz zawartość kwasów humusowych.

## Wyniki badań

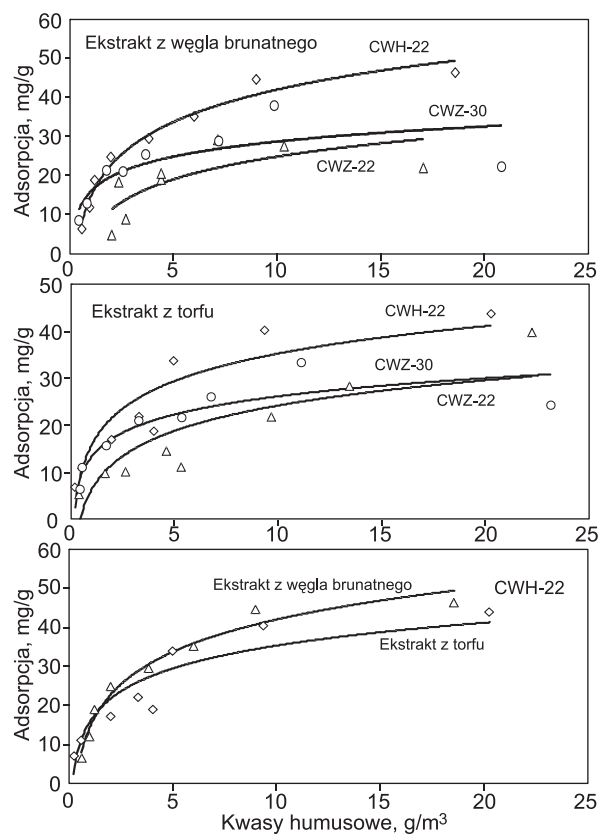
Badania wykazały, że zależności pomiędzy analizowanymi wskaźnikami określającymi zawartość kwasów humusowych w wodzie miały charakter liniowy (rys. 1).



Rys. 1. Korelacje pomiędzy wskaźnikami określającymi zawartość kwasów humusowych w wodzie  
Fig. 1. Correlations between the parameters describing the content of humic acids in the water

Wyznaczone na podstawie 96 pomiarów zależności charakteryzowały się wysokimi współczynnikami determinacji, które wynosiły  $R^2=0,7914$  (utlenialność–barwa),  $R^2=0,9430$  (barwa–abs. w UV<sub>254 nm</sub>),  $R^2=0,9445$  (kwasy humusowe–abs. w UV<sub>254 nm</sub>),  $R^2=0,8998$  (kwasy humusowe–barwa) i  $R^2=0,8393$  (utlenialność–abs. w UV<sub>254 nm</sub>). Świadczy to o wysokiej korelacji pomiędzy analizowanymi wskaźnikami i pozwala na ocenę zawartości kwasów humusowych w wodzie i jej utlenialności na podstawie szybkiego oznaczenia absorbancji w nadfiolecie.

Przyjęto, że woda oczyszczona powinna mieć barwę  $10 \text{ gPt}/\text{m}^3$  i z przedstawionych zależności wyznaczono odpowiadające jej wartości pozostałych wskaźników: zawartość kwasów humusowych –  $3 \text{ g}/\text{m}^3$ , utlenialność –  $1,2 \text{ gO}_2/\text{m}^3$  i absorbancja w UV<sub>254 nm</sub> – 2,4. Dzięki wyznaczeniu tych wartości na kolejnym etapie badań nad wyznaczeniem izoterm adsorpcji możliwe było ustalenie pojemności adsorpcyjnej każdego z trzech badanych węgli aktywnych i wybór najbardziej skutecznego. Z izoterm adsorpcji kwasów humusowych (rys. 2) wynika, że najlepszym sorbentem kwasów humusowych z wody, niezależnie od ich pochodzenia, był węgiel CWH-22.



Rys. 2. Izoterm adsorpcji kwasów humusowych z modelowych roztworów wodnych na pylistych węglach aktywnych  
Fig. 2. Isotherms of humic acid adsorption from model water solutions onto powdered active carbon

W przypadku kwasów humusowych pochodzących z ekstraktu z węgla brunatnego, przy założonym stężeniu równowagowym kwasów humusowych równym  $3 \text{ g}/\text{m}^3$ , adsorpcja odniesiona do stężenia kwasów humusowych i utlenialności wody wynosiła odpowiednio: na węglu CWH-22 –  $28 \text{ mg}/\text{g}$  i  $3,8 \text{ mgO}_2/\text{g}$ , CWZ-22 –  $15 \text{ mg}/\text{g}$  i  $3,4 \text{ mgO}_2/\text{g}$  oraz CWZ-30 –  $22 \text{ mg}/\text{g}$  i  $2,4 \text{ mgO}_2/\text{g}$ . W przypadku kwasów humusowych pochodzących z ekstraktu z torfu, adsorpcja kształtowała się następująco: na węglu CWH-22 –  $27 \text{ mg}/\text{g}$  i  $4 \text{ mgO}_2/\text{g}$ , CWZ-22 –  $15 \text{ mg}/\text{g}$  i  $3,7 \text{ mgO}_2/\text{g}$  oraz CWZ-30 –  $19 \text{ mg}/\text{g}$  i  $5 \text{ mgO}_2/\text{g}$ . Uzyskane

wartości adsorpcji były małe i świadczyły o ograniczonej przydatności badanych węgli do usuwania kwasów humusowych z wody, niezależnie od ich pochodzenia. Największą zdolność adsorpcji kwasów humusowych z obu wód modelowych wykazał węgiel CWH-22. Na podstawie izoterm adsorpcji wyznaczono dawki PWA (tab. 3) potrzebne do uzyskania wody oczyszczonej o założonym stężeniu kwasów humusowych. W obliczeniach posłużono się zależnością [6]:

$$V(c_0 - c_e) = m(a_e - a_0) \quad (1)$$

w której:

$V$  – objętość wody,  $\text{dm}^3$

$c_0$  – wartość wskaźnika wody surowej,  $\text{g/m}^3$

$c_e$  – wartość wskaźnika wody oczyszczonej,  $\text{g/m}^3$

$a_e$  – adsorpcja przy  $c_e$ ,  $\text{mg/g}$

$a_0$  – początkowa adsorpcja na czystym węglu,  $\text{mg/g}$

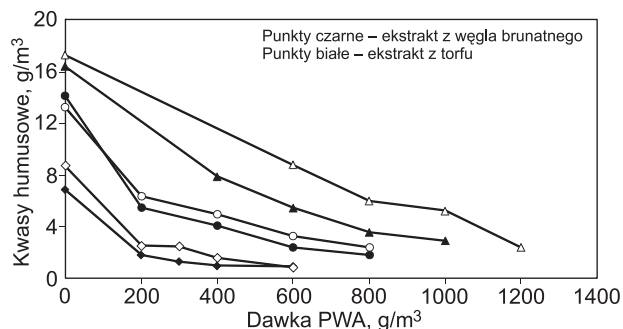
$m$  – masa węgla,  $\text{mg}$

Tabela 3. Dawki pylistego węgla aktywnego obliczone na podstawie izoterm adsorpcji

Table 3. PAC doses calculated on the basis of adsorption isotherms

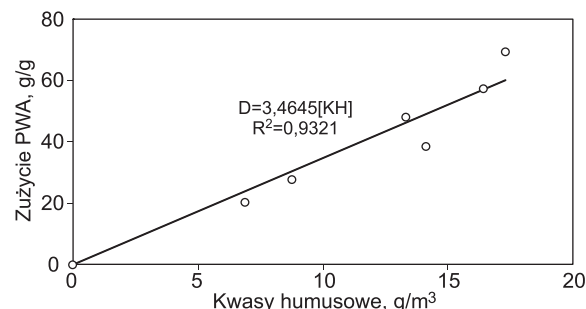
Węgiel aktywny	Woda zawierająca	
	ekstrakt z węgla brunatnego	ekstrakt z torfu
	dawka PWA, $\text{g/m}^3$	
CWH-22	168	163
CWZ-30	214	226
CWZ-22	313	287

Obliczone dawki pylistego węgla aktywnego były duże i wahały się od  $163 \text{ g/m}^3$  (CWH-22) do  $313 \text{ g/m}^3$  (CWZ-22). Wartości te zweryfikowano w testach naczyniowych przeprowadzonych z węglami o największej zdolności sorpcyjnej. Na podstawie badań z użyciem wody modelowej o stężeniu kwasów humusowych  $7\div 17 \text{ g/m}^3$  powodujących barwę  $22\div 74 \text{ gPt/m}^3$ , przeprowadzonych przy czasie kontaktu wody z węglami 2 h i dawkach węgla  $200\div 1200 \text{ g/m}^3$ , wyznaczono dawki węgla niezbędne do uzyskania w wodzie po procesie sorpcji założonego stężenia kwasów humusowych. W przypadku wody zawierającej ekstrakt z węgla brunatnego o stężeniu kwasów humusowych  $6,9 \text{ g/m}^3$ ,  $14,11 \text{ g/m}^3$  i  $16,41 \text{ g/m}^3$ , niezbędna dawka węgla wyniosła odpowiednio  $140 \text{ g/m}^3$ ,  $540 \text{ g/m}^3$  i  $940 \text{ g/m}^3$ . W przypadku wody zawierającej ekstrakt z torfu o stężeniu kwasów humusowych  $8,74 \text{ g/m}^3$ ,  $13,29 \text{ g/m}^3$  i  $17,26 \text{ g/m}^3$ , dawka węgla była większa i wyniosła odpowiednio  $240 \text{ g/m}^3$ ,  $640 \text{ g/m}^3$  i  $1200 \text{ g/m}^3$ . Z zależności przedstawionej na rysunku 3 wynika, że dawka węgla zależała od początkowego stężenia kwasów humusowych w wodzie.



Rys. 3. Usuwanie kwasów humusowych na PWA CWH-22  
Fig. 3. Humic acid removal using PAC CWH-22

Ilość węgla potrzebną do usunięcia z wody kwasów humusowych (KH) opisano równaniem  $D_{\text{PWA}}=3,46[\text{KH}]$  (rys. 4). Zależność tę, łącznie z równaniem korelacji  $[\text{KH}]=1,12[\text{UV}]$ , można wykorzystać do szybkiej oceny zapotrzebowania na pylisty węgiel aktywny do oczyszczania wody podziemnej zawierającej kwasy humusowe posługując się równaniem  $D_{\text{PWA}}=3,88[\text{UV}]$ .



Rys. 4. Zależność dawki pylistego węgla aktywnego od zawartości kwasów humusowych w wodzie  
Fig. 4. Dose of powdered active carbon related to the content of humic acids in the water

## Podsumowanie

Zależności pomiędzy zawartością kwasów humusowych, barwą i utlenialnością wody oraz absorbancją w nadfiolecie mają istotne znaczenie praktyczne, gdyż pozwalają na wykorzystanie szybkiego oznaczenia, jakim jest absorbancja w nadfiolecie ( $\lambda=254 \text{ nm}$ ), do oceny wartości pozostałych wskaźników jakości wody. Izoterm adsorpcji mogą natomiast stanowić podstawę do wyboru dawki pylistego węgla aktywnego i warunków prowadzenia procesu sorpcji. Wypukły kształt izoterm adsorpcji kwasów humusowych świadczy o silnym oddziaływaniu pomiędzy kwasami humusowymi a badanymi węglami aktywnymi (CWH-22, CWZ-22 i CWZ-30). Rodzaj występujących w badanych wodach modelowych kwasów humusowych, wynikający z ich pochodzenia (węgiel brunatny lub torf), miał wpływ na wymaganą dawkę pylistego węgla aktywnego wyznaczoną na podstawie izoterm adsorpcji, przy czym dawki wyznaczone w testach naczyniowych były nieznacznie większe w przypadku wody zawierającej ekstrakt z torfu. Badania nad doбором dawki węgla aktywnego wykazały, że ilość węgla aktywnego potrzebna do uzyskania stężenia równowagowego kwasów humusowych w wodzie oczyszczonej była wprost proporcjonalna do ich stężenia w wodzie surowej.

## LITERATURA

1. A. MACIOSZCZYK, D. DOBRZYŃSKI: Hydrogeochemia strefy aktywnej wymiany wód podziemnych. PWN, Warszawa 2002.
2. M. SZLACHTA, W. ADAMSKI: Modelowanie skuteczności procesu adsorpcji na pylistym węglu aktywnym w układzie technologicznym oczyszczania wody. *Ochrona Środowiska* 2008, vol. 30, nr 2, ss. 57–60.
3. M. SZLACHTA, W. ADAMSKI: Mathematical model of PAC-adsorption and its application in water technology. *Env. Prot. Engng.* 2008, Vol. 34, No. 2, pp. 5–14.
4. M. SZLACHTA, W. ADAMSKI: Wykorzystanie adsorpcji na pylistym węglu aktywnym do usuwania rozpuszczonych substancji organicznych z wody. *Ochrona Środowiska* 2009, vol. 31, nr 2, ss. 61–66.
5. F.J. STEVENSON: Humus Chemistry, Genesis, Composition, Reactions. John Wiley&Sons, New York 1994.
6. H. SONTHEIMER, J. CRITTENDEN, S. SUMMERS: Activated carbon for water treatment. DVGW-Forschungsstelle, Universität Karlsruhe 1988.

**Perchuc, M., Krol, P., Grabczewski, P. Adsorption of Humic Acids from Aqueous Solutions onto Powdered Active Carbon. *Ochrona Srodowiska* 2009, Vol. 31, No. 4, pp. 43–46.**

**Abstract:** Humic acids extracted from brown coal and peat were made subject to adsorption from model solutions, using three powdered active carbons (PAC), CWZ-22, CWZ-30 and CWH-22, as adsorbents (Gryfskand, Hajnowka). The relations between humic acid content, color, COD and UV absorbance are of practical significance. They make it possible to use the quick determination of the UV absorbance ( $\lambda=254\text{ nm}$ ) for assessing the values of the other water quality parameters. The isotherms of adsorption obtained in the jar tests enabled the choice of the dosage

for the active carbon and the conditions for the sorption process. It has been demonstrated that the type of the humic acids that were present in the model solutions (extract from brown coal or extract from peat) exerted an influence on the carbon dose established on the basis of the adsorption isotherms. The PAC doses determined by the jar tests were slightly higher when the water contained a peat extract. The experiments with the choice of the active carbon dose have revealed that the quantity of the powdered active carbon required for attaining an equilibrium concentration of humic acids in treated water is in direct proportion to their concentration in raw water.

**Keywords:** Humic acids, color, UV absorbance, COD, adsorption, powdered active carbon.