

Izabela POLOWCZYK, Anna BASTRYK, Wojciech SAWIŃSKI, Tomasz KOŹLECKI,  
Piotr RUDNICKI, Zygmunt SADOWSKI, Adam SOKOŁOWSKI

e-mail: izabela.polowczyk@pwr.wroc.pl

Zakład Inżynierii Chemicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska, Wrocław

## Właściwości sorpcyjne popiołów ze spalania węgla

### Wstęp

Problem zagospodarowania odpadowych produktów spalania węgla, jak i ścieków przemysłowych zawierających duże stężenia metali ciężkich, powinien być rozwiązany kompleksowo [1]. Arsen, niezwykle trujący dla człowieka pierwiastek, przedostaje się do wód gruntowych na skutek procesów geotermicznych oraz działalności przemysłowej człowieka [2]. Wiele prac poświęcono badaniom nad usuwaniem arsenu z wody i ścieków za pomocą różnorodnych adsorbentów [3, 4]. Z doniesień literaturowych [5, 6] oraz wcześniejszych prac autorów [7, 8] wynika, że drobne popioły lotne mają właściwości sorpcyjne względem metali ciężkich. Skład chemiczny popiołów lotnych zależy od wielu czynników, m.in. rodzaju spalnego materiału oraz metody spalania [9]. W skład pyłu wchodzi głównie krzemionka i glinokrzmiany, ale z uwagi na prowadzony proces odsiarczania, dochodzą również anhydryt, kalcyt i tlenek wapnia [10]. Adsorpcja i immobilizacja arsenu na popiołach fluidalnych może odbywać się poprzez wiązanie do fazy C-S-H (uwodniony krzemian wapnia) [11] lub reakcję ze składnikami cementowymi i wytworzenie produktów Ca-As. Udowodniono, że proces wiązania arsenu w popiołach lotnych jest kontrolowany przez wytrącanie  $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$  i  $\text{CaHAsO}_3$  w obecności  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  [12]. Do opisu adsorpcji arsenu na popiołach lotnych wykorzystuje się najczęściej izotermy *Freundlicha* [8, 13] lub *Langmuira* [6, 14]. Określenie mechanizmu adsorpcji w układzie heterogenicznym jest zadaniem trudnym. W przypadku adsorpcji arsenu na popiołach lotnych zakłada się, że proces jest kontrolowany przez reakcję chemiczną, jednak z uwagi na dłuższy niż trzy godziny czas osiągnięcia równowagi, możliwy jest również wpływ dyfuzji [14, 15].

Celem niniejszej pracy było zbadanie zdolności sorpcyjnych popiołu po spalaniu węgla brunatnego pod kątem adsorpcji arsenu (III) z roztworu wzorcowego oraz możliwości usunięcia zanieczyszczeń ze ścieku rzeczywistego.

### Materiały i metodyka

#### Charakterystyka materiału mineralnego

Materiał mineralny w postaci popiołu lotnego ze spalania węgla brunatnego został pobrany z bloku 6 *Elektrowni Turów* (cyrkulacyjny kocioł fluidalny). Analiza rentgenowska wykazała obecność anhydrytu (produkt odsiarczania), kalcytu (nieprzereagowany sorbent odsiarczania), kwarcu, hematytu, illitu oraz tlenku wapnia. Analiza rozkładu wielkości cząstek została przeprowadzona przy użyciu aparatu *Mastersizer 2000 (Malvern)*. Średnia średnica cząstek ( $d_{50}$ ) wynosiła 37  $\mu\text{m}$ , a  $d_{10}$  i  $d_{90}$  odpowiednio 4 i 120  $\mu\text{m}$ . Powierzchnia właściwa została wyznaczona metodą BET przy użyciu aparatu *FlowSorbII (Micromeritics)* i wynosiła 5,40  $\text{m}^2/\text{g}$ . Gęstość proszku wyznaczona metodą piknometryczną wynosiła 2,70  $\text{g}/\text{cm}^3$ .

#### Charakterystyka roztworu wzorcowego i ścieku

Roztwór wyjściowy arsenu (III) o stężeniu około 1  $\text{g}/\text{dm}^3$  został sporządzony przez rozpuszczenie 1,32 g  $\text{As}_2\text{O}_3$  w 20 ml 2M NaOH, następnie zakwaszenie 2M roztworem HCl i rozcieńczenie wodą dejonizowaną do 1  $\text{dm}^3$ . Stężenie arsenu w roztworach przed i po adsorpcji oznaczano metodą molibdenową. Ściek pobrano z rezerwuaru *Górka*, który stanowi infiltrat ze składowiska odpadów z produkcji cementu i tlenku glinu w okolicy Trzebnicy. Jest to brunatna ciecz, której cechą

charakterystyczną jest wysoka alkaliczność (pH 12,9), duża mineralizacja oraz zmienność składu w zależności od głębokości zbiornika [16].

#### Izotermy i kinetyka adsorpcji arsenu (III) na popiele lotnym

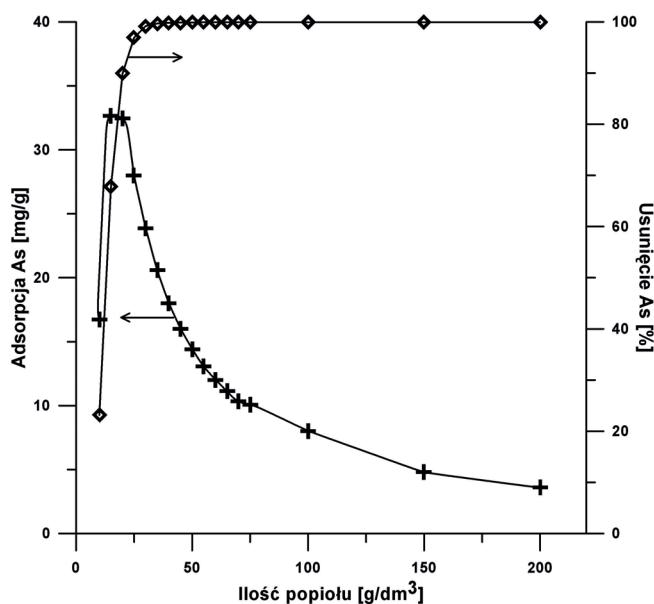
W pierwszej kolejności wyznaczono pojemność sorpcyjną popiołu lotnego. W tym celu określone naważki proszku zalewano roztworem wyjściowym arsenu uzyskując stężenie adsorbentu od 10 do 200  $\text{g}/\text{dm}^3$ . Po 24 h w supernatancie oznaczano stężenie arsenu. Izotermy adsorpcji arsenu wyznaczono dla czterech naważek proszku, dla każdej sporządzając 10 zawiesin o stężeniu arsenu od 10 do 1000 ppm. Po 24h określono równowagowe stężenie As(III) w supernatancie. Kinetykę adsorpcji arsenu na popiele lotnym zbadano dla pięciu naważek proszku (20–70  $\text{g}/\text{dm}^3$ ). Po zalaniu popiołu określoną ilością roztworu wyjściowego arsenu, pobierano próbki supernatantu co pewien czas, począwszy od 3 minuty, a kończąc na 8 godzinie, i określano stężenie arsenu. Wszystkie doświadczenia sorpcyjne prowadzono w naturalnym pH 11–12,5 (tj. narzuconym przez obecność popiołu), w temperaturze 25°C, a zawiesiny wytrząsano przez 24 h w inkubatorze.

#### Oczyszczanie ścieku z rezerwuaru „Górka”

W celu określenia zdolności popiołu do oczyszczania ścieku rzeczywistego, określone naważki proszku (50–500  $\text{g}/\text{dm}^3$ ) zalano ściekiem i umieszczano w wytrząsarce. Co jakiś czas, począwszy od 30 minuty, a kończąc na 24 h, pobierano próbkę supernatantu i przy użyciu spektrofotometru *Helios Gamma (ThermoFisher)* wykonywano widmo roztworu w zakresie 325–800 nm.

### Wyniki

Badania pojemności sorpcyjnej popiołu lotnego wskazują na możliwość praktycznie całkowitego usunięcia arsenu(III) z roztworu już przy ilości adsorbentu 40  $\text{g}/\text{dm}^3$  (Rys. 1). Osiągnięta maksymalna wartość zatrzymania ok. 33  $\text{mg}/\text{g}$  porównywalna jest do tej otrzymanej dla żywicy jonowymienniej *ArsenX<sup>np</sup>* (38  $\text{mg}/\text{g}$ ), firmy *SolmeteX*.



Rys. 1. Zdolność usuwania arsenu(III) z roztworu przez popiół lotny

Najlepsze dopasowanie danych eksperymentalnych adsorpcji arsenu(III) na badanym popiele uzyskano przy użyciu równania izotermi *Langmuira*, które w formie liniowej przedstawia się następująco:

$$\frac{c_{eq}}{q_{eq}} = \frac{1}{K_L Q_L} + \frac{c_{eq}}{Q_L} \quad (1)$$

gdzie  $c_{eq}$  to stężenie równowagowe arsenu ( $\text{mg}/\text{dm}^3$ ) a  $q_{eq}$  to ilość arsenu zaadsorbowana w stanie równowagi ( $\text{mg}/\text{g}$  adsorbentu).  $Q_L$  oraz  $K_L$  oznaczają odpowiednio pojemność nasycenia monowartwy adsorbentu ( $\text{mg}/\text{g}$ ) oraz energię wiązania układu ( $\text{dm}^3/\text{mg}$ ). Parametry izotermi wyznaczone w zależności od ilości popiołu pokazane w tab. 1, wskazują, że  $10 \text{ g}/\text{dm}^3$  jest zbyt małą ilością adsorbentu, co potwierdzają wyniki pomiarów pojemności sorpcyjnej (Rys. 1).

Wyniki badań kinetyki adsorpcji wskazują, że adsorpcja arsenu(III) na badanym popiele przebiega zgodnie z modelem chemisorpcji pseudo drugiego rzędu (PSO) [15]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_m q_m^2} + \frac{t}{q_m} \quad (2)$$

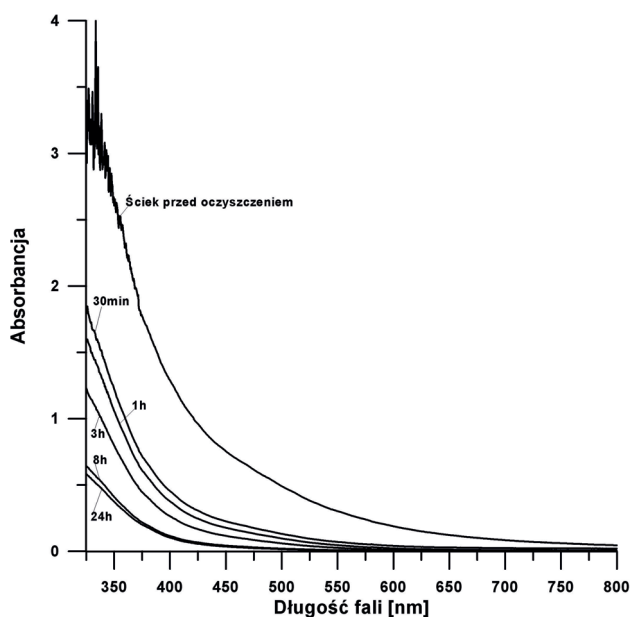
gdzie  $q_t$  jest ilością arsenu [ $\text{mg}/\text{g}$  adsorbentu] zaadsorbowana w danym czasie  $t$ . Człon  $k_m q_m^2 = h$  i oznacza początkową szybkość adsorpcji w  $\text{mg}/\text{g min}$ . Z nachylenia prostej na wykresie zależności  $t/q_t$  względem  $t$  oraz odciętej można wyznaczyć  $k_m$ , czyli stałą szybkości adsorpcji [ $\text{g}/\text{mg}\cdot\text{min}$ ] oraz  $q_m$  – ilość adsorbentu po osiągnięciu równowagi [ $\text{mg}/\text{g}$ ]. Wyznaczone wartości tych parametrów umieszczono w tab. 2 wraz

Tab. 1. Parametry izotermi adsorpcji As (III) wg modelu *Langmuira*

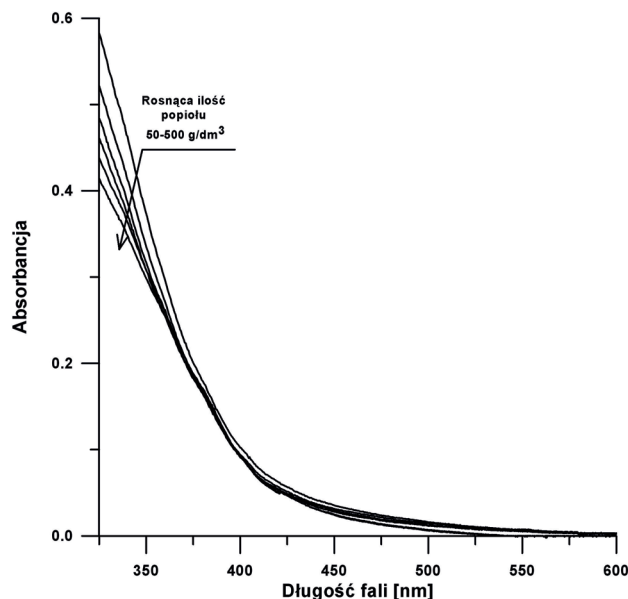
	$K_L$ [ $\text{dm}^3/\text{mg}$ ]	$Q_L$ [ $\text{mg}/\text{g}$ ]	$R^2$
10 [ $\text{g}/\text{dm}^3$ ]	0,068	29,95	0,9962
15 [ $\text{g}/\text{dm}^3$ ]	0,218	33,20	0,9991
20 [ $\text{g}/\text{dm}^3$ ]	0,480	32,87	0,9978
25 [ $\text{g}/\text{dm}^3$ ]	3,165	28,35	0,9983

Tab. 2. Parametry modelu kinetyki adsorpcji As (III) wg równania (2)

	$h$ [ $\text{mg}/\text{g}\cdot\text{min}$ ]	$k_m$ [ $\text{g}/\text{mg}\cdot\text{min}$ ]	$q_m$ [ $\text{mg}/\text{g}$ ]	$Q_L$ [ $\text{mg}/\text{g}$ ]	$R^2$
20 [ $\text{g}/\text{dm}^3$ ]	1,86	0,0015	34,76	32,87	0,9986
30 [ $\text{g}/\text{dm}^3$ ]	27,25	0,0470	24,09	23,88	1,0000
40 [ $\text{g}/\text{dm}^3$ ]	33,34	0,102	18,07	18,02	1,0000
50 [ $\text{g}/\text{dm}^3$ ]	98,19	0,471	14,44	14,43	1,0000
70 [ $\text{g}/\text{dm}^3$ ]	104,60	0,984	10,31	10,31	1,0000



Rys. 2. Zmiana w czasie widm ścieku przed i po adsorpcji na popiele lotnym ( $50 \text{ g}/\text{dm}^3$ )



Rys. 3. Porównanie widm ścieku po 24 h oczyszczaniu na popiele lotnym, w zależności od ilości popiołu

z wartościami maksymalnego pokrycia powierzchni adsorbentu  $Q_L$  z modelu izotermi *Langmuira* oraz współczynnikami korelacji  $R^2$ .

Na wykresach 2 i 3 przedstawiono zmianę widm ścieku z rezerwuaru *Górka* w trakcie i po 24 h oczyszczaniu na badanym popiele. Wyraźny zanik barwy w badanym zakresie długości fali wskazuje na usunięcie znacznej części zanieczyszczeń.

## Wnioski

Uzyskane wyniki wskazują na znaczną pojemność sorpcyjną popiołu lotnego względem arsenu(III). Dane doświadczalne dobrze opisuje model izotermi *Langmuira*, a proces adsorpcji kontrolowany jest reakcją chemiczną pseudo drugiego rzędu (PSO). Widma absorpcyjne oczyszczanego ścieku rzeczywistego dają podstawy do wykorzystania popiołu lotnego we wstępnej fazie procesu oczyszczania ścieku, nim zostanie on skierowany do kolumny jonowymiennej lub instalacji ultrafiltracji.

## LITERATURA

- [1] L. Reijnders: Res. Cons. Recycl. **43**, 313 (2005).
- [2] M. Leist, R.J. Casey, D. Caridi: J. Hazard. Mater. **B67**, 125 (2000).
- [3] A. Sari, M. Tuzen: J. Hazard. Mater. **164**, 1372 (2009).
- [4] D. Mohan, C.U. Pittman: J. Hazard. Mater. **142**, 1 (2007).
- [5] J. Wang, T. Wang, J.G. Burken, C.C. Chusuei, H. Ban, K. Ladwig, C.P. Huang: Chemosphere **72**, 381 (2008).
- [6] Y. Fan, F.-S. Zhang, Y. Feng: J. Hazard. Mater. **159**, 313 (2008).
- [7] I. Polowczyk, E. Drag, A. Bastrzyk, Z. Sadowski: Pol. J. Chem. Technol. **8**, 4, 95 (2006).
- [8] I. Polowczyk, A. Bastrzyk, T. Koźlecki, W. Sawiński, P. Rudnicki, A. Sokolowski, Z. Sadowski: Environ. Geochem. Health, przyjęte do druku (2010).
- [9] V.V. Vassilev, C.G. Vassileva: Energy & Fuels **19**, 1084 (2005).
- [10] J.J. Hyncar: Czynniki wpływające na właściwości fizykochemiczne i użytkowe stałych produktów spalania paliw w paleniskach fluidalnych. Wydawnictwo Górnicze, Katowice, 2006.
- [11] Z. Giergiczny: Rola popiołów lotnych wapniowych i krzemionkowych w kształtowaniu właściwości współczesnych spoiw budowlanych i tworzyw cementowych. Politechnika Krakowska, Kraków, 2006.
- [12] C. Vandecasteele, V. Dutre, D. Geysen, G. Wauters: Waste Management **22**, 143 (2002).
- [13] J.-W. Lim, Y.-Y. Chang, J.-K. Yang, S.-M. Lee: Colloids and Surfaces A **345**, 65 (2009).
- [14] J. Aguilar-Carrillo, F. Garrido, L. Barrios, M.T. Garcia-Gonzalez: Chemosphere **65**, 2377 (2006).
- [15] Y.S. Ho, J.C.Y. Ng, G. McKay: Sep. Purific. Methods **29**, 189 (2000).
- [16] P. Rudnicki, A. Mioduszewski, Z. Kowalski, K. Fela: Pol. J. Chem. Technol. **8**, 2, 26 (2006).