

dr inż. Andrzej Tyczkowski  
mgr inż. Urszula Kamionowska  
mgr inż. Marek Pietrzykowski

Instytut Inżynierii Chemicznej Politechniki Łódzkiej  
ul. Wólczyńska 175, 90-924 Łódź

## USUWANIE ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH Z ROZTWORÓW WODNYCH METODĄ ADSORPCJI

Rozwój przemysłu w ostatnich latach spowodował konieczność ochrony środowiska przed zanieczyszczeniem substancjami toksycznymi, powstającymi w wielu technologiach. Jedną z metod służących do oczyszczania ścieków jest adsorpcja na ciałach porowatych o silnie rozwiniętych powierzchniach. Metoda ta może być stosowana wówczas, gdy związki chemiczne, znajdujące się w roztworze w niewielkich ilościach nie podlegają utlenieniu biologicznemu albo też można ją stosować jako ostatni stopień oczyszczania.

Przy projektowaniu tego typu procesów konieczna jest znajomość równowagi adsorpcyjnej. Stanowi ona punkt wyjścia do badań kinetyki i dynamiki procesu, a ponadto jej znajomość jest niezbędna w dziedzinie aplikacji procesów adsorpcyjnych. Znane są metody projektowe adsorpcji oparte wyłącznie na wielkościach równowagowych procesu. Wykorzystywane są one głównie do obliczania aparatów do adsorpcji okresowej, np. odstożników do odfenolowania ścieków na pyłach węglowych.

Niniejsze opracowanie dotyczy badań równowagi dla wybranych układów doświadczalnych, związanych z procesem usuwania rozpuszczonych związków organicznych z roztworów wodnych, metodą adsorpcji na węglu aktywnym. Jak wiadomo, równowagę fazową dla procesu adsorpcji można opisać za pomocą izotermy, izobary, bądź izostery. W dziedzinie adsorpcji z fazy ciekłej wykorzystuje się zazwyczaj dane równowagowe w formie izotermy. Dlatego też przedmiotem niniejszej pracy stały się zagadnienia związane z wyznaczeniem izoterm i ich interpretacją matematyczną.

### Metodyka badań

Poznano wiele typów izoterm, przy czym ich klasyfikacja w odniesieniu do procesów przebiegających w fazie ciekłej podana jest m.in. w monografii Kiplinga [1]. Materiał dotyczący wyników badań izoterm, dla różnych układów adsorpcyjnych, zawarty w literaturze podstawowej i czasopismach technicznych jest bardzo obszerny. Z punktu widzenia przedmiotu niniejszego opracowania najbardziej interesujące są dane dotyczące badań i interpretacji równo-

wagi adsorpcyjnej dla układów doświadczalnych, związanych z zagadnieniem usuwania rozpuszczonych w wodzie związków organicznych, metodą adsorpcji na węglu aktywnym. Przegląd tych danych potwierdza fakt, że najczęściej stosowaną formą izotermy jest zależność Freundlicha. Badania, na podstawie których sformułowano powyższy wniosek dotyczyły adsorpcji na węglu aktywnym fenolu i związków organicznych, rozpuszczonych w wodzie, ewentualnie w ściekach [2—12]. W wielu pracach, dotyczących adsorpcji, również różnych związków organicznych na węglu aktywnym spotyka się interpretację równowagi za pomocą izotermy Langmuira [2, 7, 9, 13, 14] lub Dubinina i Raduszkiewicza [15]. W niektórych publikacjach autorzy opierają się natomiast na analizie równowagi adsorpcyjnej za pomocą mniej typowych rodzajów izoterm. Np. Suzuki i współpr. [16] stosują izotermę prostokątną, Neretnieks [17] zmodyfikowaną izotermę Temkina, natomiast Miller i Clump [18], Hansen, Yina Fu i Bartell [19], Lason i współpr. [20, 21], Russel i Cochran [22] przedstawiają w swoich publikacjach sposób interpretacji wyników równowagi adsorpcyjnej za pomocą równania izotermy BET (równanie wielowarstwowej adsorpcji Brunauera, Emmetta, Tellera).

Do badań przedstawionych w niniejszym opracowaniu użyto następujących adsorbentów: handlowe, granulowane węgle aktywne typu N i A produkowane przez Zakłady Suchej Destylacji Drewna w Hajnówce, typu RBW I i RBW II produkowane przez holenderską firmę Norit, typu B-7, B-20, TS, ARZ i AHD dostarczone przez Główny Instytut Górnictwa w Katowicach oraz ziarnisty węgiel aktywny typu Z-4 produkowany przez Zakłady Elektrod Węglowych w Raciborzu. Większość badań wykonano dla układu woda—p-nitrofenol (PNF). Związek ten został wybrany ze względu na częste występowanie w ściekach, pochodzących z produkcji nitrozwiązków oraz w ściekach z przemysłu barwnikarskiego. Badania z N, N-dwumetyloformamidem (DMF) zaproponowano, ponieważ występuje on często w ściekach jako rozpuszczalnik stosowany w przemyśle tworzyw sztucznych. Charakterystykę przebadanych węgli przedstawiono w tabeli (1).

CHARAKTERYSTYKA BADANYCH WĘGLI AKTYWNYCH

Typ węgla	A	N	Z-4	B-7	B-20	AHD	TS	ARZ	RBW I	RBW II
	walec h=1,8 d=1,2	walec h=6,1 d=3,4	nieregularny łupki	walec h=2,8 d=1,2	walec h=3,3 d=1,3	walec h=3,2 d=1,3	walec h=3,4 d=1,2	walec h=1,3 d=1,3	walec h=4,2 d=1,0	walec h=7,3 d=2,0
[mm]										
Gęstość nasypowa <sup>1)</sup>										
$\left[ \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right]$	0,43	0,34	0,69	0,49	0,43	0,42	0,39	0,57	0,49	0,49
Srednica zastępcza [mm]	1,6	4,7	—	1,82	2,03	2,01	1,94	2,22	1,85	3,40
Ścieralność <sup>1)</sup> [%]	0,65	1,75	—	0,18	0,35	0,32	0,53	0,34	0,30	0,20
Nasiątkiwość wodna										
$\left[ \frac{\text{cm}^3}{\text{g}} \right]$	1,68	1,14	—	0,96	1,25	1,01	1,74	0,69	1,22	1,09

1) Wyznaczono wg PN-74/C-97554

W celu wyznaczenia punktów izoterm, dla badanych układów adsorpcyjnych, zastosowano metodę, polegającą na pomiarze różnicy stężeń analizowanej substancji w roztworze wyjściowym i w roztworze, będącym w równowadze z adsorbentem. Różnica ta jest miarą ilości substancji zaadsorbowanej przez ciało stałe w danych warunkach. Poszczególne punkty izoterm otrzymano w następujący sposób. Określoną ilość suchego węgla aktywnego zalewano w kolbach szklanych ze szlifem odpowiednią objętością roztworu o stężeniu początkowym  $c_0$ . Zawartość kolb przechowywano podczas całego czasu trwania pomiaru w stałej temperaturze 30°C. Pomiar prowadzono około 10 dni, aż do uzyskania stałej wartości stężenia adsorbantu w roztworze. Stężenie PNF w roztworach wodnych określano za pomocą spektrofotometru typu VSU2-P, a wodne roztwory DMF analizowano refraktometrem zanurzeniowym.

Ilość masy adsorbentu w warunkach równowagowych obliczano z następującego wzoru:

$$a = \frac{V}{m} (c_0 - c) \quad (1)$$

gdzie:

- $v$  — stężenie adsorbentu (substancji adsorbowanej) w adsorbencie [g/g],
- $c_0$  — stężenie początkowe adsorbentu w roztworze [g/dcm<sup>3</sup>]
- $c$  — stężenie adsorbentu w roztworze w stanie równowagi [g/dcm<sup>3</sup>]
- $V$  — objętość roztworu [g/dcm<sup>3</sup>]
- $m$  — masa adsorbentu [g].

Ogółem wykonano jedenaście serii pomiarowych a ich wyniki przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2

ZESTAWIENIE WYNIKÓW BADAŃ RÓWNOWAGI

Seria	Układ	Zakres stężeń $\left[ \frac{\text{cm}^3}{\text{g}} \right]$	Izoterma Langmuira			Izoterma Freundlicha						
			k	$\frac{1}{n}$	średni błęd [%]	B	b	średni błęd [%]	$k_1$	$k_2$	$k_3$	średni błęd [%]
I	PNF—woda—węgiel A	0—6,0	0,3395	0,2039	4,71	2,0589	4,4258	24,1	13,612	34,603	0,1291	4,8
II	PNF—woda—węgiel N	0—5,0	0,4163	0,2096	1,69	2,0812	3,5723	15,3	12,717	26,586	0,1222	4,86
III	PNF—woda—węgiel Z-4	0—4,5	0,2334	0,1977	2,61	0,9578	2,9326	9,7	22,059	22,059	0,1182	3,1
IV	PNF—woda—węgiel Norit RBW II	0—6,2	0,3721	0,1714	5,06	-13,356	-31,0328	8,5	-7,511	-10,757	9,839	8,5
V	PNF—woda—węgiel Norit RBW I	0—5,0	0,3703	0,1847	2,16	1,0278	1,8529	7,4	6,887	17,789	0,139	1,6
VI	PNF—woda—węgiel TS	0—5,0	0,3429	0,2429	3,00	1,2047	2,328	6,4	11,092	27,011	0,1765	2,51
VII	PNF—woda—węgiel AHD	0—4,5	0,4163	0,2116	3,02	1,9822	3,3762	7,4	8,914	19,946	0,084	2,9
VIII	PNF—woda—węgiel ARZ	0—5,0	0,3572	0,1996	1,93	1,0979	2,0107	10,5	6,767	17,860	0,105	2,4
IX	PNF—woda—węgiel B-7	0—6,0	0,3247	0,2507	5,08	1,0888	2,0629	12,5	7,058	19,153	0,1326	3,8
X	PNF—woda—węgiel B-20	0—5,6	0,3180	0,1717	12,65	74,1172	190,876	14,3	-5,680	-0,415	8,6072	3,7
XI	DMF—woda—węgiel A	0—53,0	0,0371	0,3548	8,32	0,0270	0,1882	2,4	206,79	1494,0	4,893	2,2

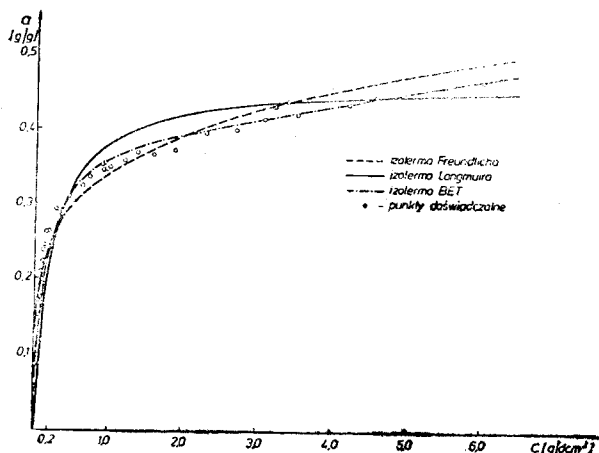
W seriach I÷V zmierzono izotermy adsorpcji dla układu PNF—woda—węgiel aktywny dla trzech gatunków handlowego węgla aktywnego produkcji polskiej, typu A, N i Z-4 i dla porównania dla dwóch gatunków holenderskich, typu RBW I i RBW II. Z porównania tych węgli wynika, że najlepsze właściwości adsorpcyjne względem PNF w zakresie stężeń 0—5 g/dm<sup>3</sup> posiada węgiel typu N, a najgorsze węgiel typu Z-4.

W seriach VI÷X przebadano równowagę adsorpcyjną PNF dla pięciu gatunków węgla aktywnego typu TS, ARZ, AHD, B-7 i B-20, dostarczonych przez Główny Instytut Górnictwa w Katowicach.

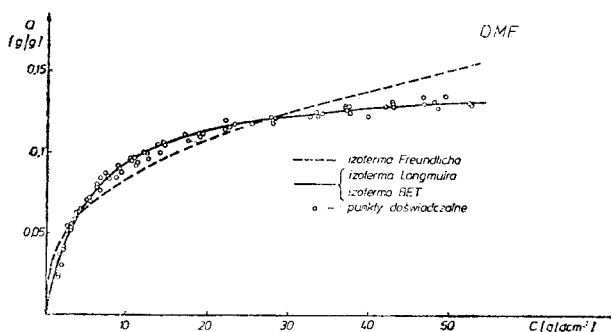
Z porównania danych równowagowych wynika, że wszystkie nowe gatunki węgla wykazują dobre właściwości adsorpcyjne względem PNF z wyróżnieniem węgla typu AHD. Ze względu na dobre właściwości sorpcyjne, stosunkowo ma-

łą ścieralność, a także łatwą dostępność w handlu, w badaniach, przewidzianych dalszymi etapami pracy, postanowiono jako podstawowy adsorbent stosować węgiel aktywny typu A.

W serii XI przebadano równowagę adsorpcyjną N,N-dwumetyloformamidu z roztworów wodnych na węglu aktywnym typu A. Porównując izotermę wykonaną w temperaturze 30°C dla dwóch układów adsorpcyjnych: PNF — woda — węgiel A (rys. 1) i DMF — woda — węgiel A (rys. 2) stwierdzono znacznie mniejszą zdolność adsorpcyjną badanego węgla w stosunku do DMF.



Rys. 1. Izoterma adsorpcji p-nitrofenolu z roztworów wodnych na węglu aktywnym typu A w temperaturze 30°C



Rys. 2. Izoterma adsorpcji N,N-dwumetyloformamidu z roztworów wodnych na węglu aktywnym typu A w temperaturze 30°C

W przytoczonym powyżej przeglądzie literaturowym zaprezentowano szereg prób opisu izoterm adsorpcji z roztworów dla różnych układów adsorpcyjnych. Przytoczone przez autorów równania oparte są jedynie na danych doświadczalnych. Nieliczne próby ilościowego opisu izoterm obarczone są jednak licznymi uproszczeniami i ograniczeniami. Na obecnym poziomie badań adsorpcji z roztworów w celu uzyskania zależności równowagowych dla określonego układu adsorpcyjnego wskazane jest posługiwanie się eksperymentalnie wyznaczoną krzywą równowagi adsorpcji. Ze względu na fakt, że posługiwanie się danymi równowagowymi w postaci wykresu  $a=f(c)$ , przy opracowywaniu wyników pomiarów kinetycznych i dynamicznych procesu adsorpcji jest niewy-

godne, podjęto próby matematycznego opisu izoterm dla przebadanych układów. W tym celu wykorzystano znane i stosowane przez innych badaczy do opisu równowagi adsorpcyjnej z roztworów równania izoterm Freundlicha, Langmuira i BET. W niniejszym opracowaniu nadano im następujące postacie:

a. izoterma Freundlicha

$$a = k \cdot c^{1/n} \quad (2)$$

b. izoterma Langmuira

$$a = \frac{B \cdot c}{1 + b \cdot c} \quad (3)$$

c. izoterma BET

$$a = \frac{k_1 \cdot c}{(k_2 - c)(k_3 + c)} \quad (4)$$

Stałe występujące we wzorach 2÷4 obliczono metodą najmniejszych kwadratów, a ich wartości oraz średnich błędów obliczeniowych przedstawiono w tabeli 2.

## Wyniki badań

Analizując otrzymane wyniki należy stwierdzić, że w przypadku adsorpcji PNF z wodnych roztworów, na dziesięciu rodzajach węgla aktywnego, równowagę tego procesu dobrze opisuje równanie izoterm Freundlicha i BET. Występujące duże wartości średnich błędów przy opisie równaniem izoterm Langmuira (do 24%) oraz małe (2—3%) przy opisie równaniem izoterm BET świadczyłyby o tym, że mamy w tym przypadku do czynienia z adsorpcją wielomolekularną. Na rys. 1 przedstawiono przykładowo równowagę adsorpcji PNF z wodnych roztworów na węglu aktywnym typu A w temperaturze 30°C. Trzy krzywe przedstawiają równowagę adsorpcyjną dla tego układu opisaną równaniem izoterm Freundlicha, Langmuira i BET. Najlepszą zgodność punktów doświadczalnych otrzymano z izotermą BET. Podobne zależności uzyskano dla pozostałych węgli.

W przypadku adsorpcji DMF z wodnych roztworów na węglu aktywnym A równowagę tego procesu bardzo dobrze opisuje izoterma Langmuira i BET (średnie wartości błędów obliczeniowych 2,4%, 2,2%). Na rys. 2 przedstawiono równowagę adsorpcyjną dla tego układu w temperaturze 30°C, a dwie krzywe odpowiadają izotermie opisanej równaniem Freundlicha, Langmuira i BET. Otrzymano bardzo dobrą zgodność punktów doświadczalnych z izotermą Langmuira i BET. Opis równowagi adsorpcyjnej izotermą BET praktycznie pokrywa się z opisem izotermą Langmuira. Równanie izoterm BET przechodzi w równanie izoterm Langmuira, gdy:

$$k_2 \gg c \quad (5)$$

$$\frac{k_1}{k_2 \cdot k_3} \cong B \quad (6)$$

$$\frac{1}{k_3} \cong b \quad (7)$$

Z tabeli 2 wynika, że dla serii XI powyższe zależności są spełnione.

## Wnioski

Podsumowując, należy stwierdzić, że znajomość danych równowagi adsorpcyjnej umożliwia ocenę przydatności określonego adsorbentu do usuwania substancji organicznych ze ścieków. Przebadane węgle aktywne wykazują dobre własności sorpcyjne w stosunku do PNF, reprezentanta substancji organicznych, występujących w ściekach. Ze względu na największą wytrzymałość mechaniczną (najmniejsza ścieralność) i łatwą dostępność w handlu do dalszych badań zastosowano węgiel A. Badania z DMF wykazały mniejszą chłonność węgla A w stosunku do tego związku.

Otrzymane izotermy adsorpcji dla różnych układów opisano równaniami izotermy Freundlicha, Langmuira i BET. Najlepszą zgodność punktów doświadczalnych otrzymano z równaniem izotermy BET.

## LITERATURA

1. J. J. KIPLING: Adsorption from solutions of nonelectrolytes, Academic Press, London 1965.
2. J. RYBIŃSKI, E. NIEMISZYN: Przem. Chem. 56, (2), 93 (1977).

3. K. HASHIMOTO, K. MIURA, L. S. NAGATA: J. Chem. Eng. Japan, 8, (5), 367 (1975)
4. M. SUZUKI, K. KAWAZOE: J. Chem. Eng. Japan, 8 (5) 379 (1975).
5. H. SPAHN, E. U. SCHLÜNDER: Chem. Eng. Sci., 30, 529 (1975).
6. H. J. FORNWALT, R. A. HUTCHINS: Chem. Eng., (4), 179 (1966).
7. D. H. SHARP: Brit. Chem. Eng., 6, 107 (1961).
8. R. L. DEDRICH, R. B. BECKMANN: Chem. Eng., Progr. Symp. Ser., 63, (74), 68 (1967).
9. C. JODKO, J. SZOPIŃSKI: Przem. Chem., 51, (9), 595 (1972).
10. T. FURUSAWA, J. M. SMITH: A. J. Ch. Journal, 20, (1), 88 (1974).
11. W. FRITZ, E. U. SCHLUENDER: Chem. Eng., Sci., 29, 1297 (1974).
12. H. BUCHHOLZ, W. KRÜCKELS: Verfahrenstechnik, 10, (5), 290 (1976).
13. J. T. COOKSON i współpr.: A. J. Ch. Symp. Ser., 68, 157 (1971).
14. M. SMIŠEK, S. ČERNÝ: Active carbon-Elsevier Publ. Co. 1970.
15. A. M. KOGANOWSKIJ, T. M. LEWCZENKO: Ž. Fiz. Chim., 46, (7), 1789 (1972).
16. M. SUZUKI, K. KAWAZOE: J. Chem. Eng. Japan, 7, (5), 346 (1974).
17. J. NERETNIECKS: Chem. Eng. Sci., 31, 1029 (1976).
18. C. O. M. MILLER, C. W. CLUMP: A.J.Ch.E. Journal, 16, (2), 169 (1970).
19. R. S. HANSEN, YING FU, F. E. BARTELL: J. Phys. a Colloid Chem., 53, 769 (1949).
20. M. LASON: Chemia stosowana, 1, 89 (1959).
21. M. LASON, A. KORTA, L. CZERSKI: Roczniki Chemii, 31, 277 (1957).
22. A. S. RUSSEL, C. N. COCHRAN: Ind. Eng. Chem., 42, 1332 (1950).