

Zygmunt Dębowski, Joanna Lach

Usuwanie kationów metali ciężkich z wody na węglach aktywnych

W wodach ujmowanych do celów komunalnych i przemysłowych pojawiają się coraz częściej związki metali ciężkich w ilościach przekraczających stężenia dopuszczalne. Również w ściekach, zwłaszcza z przemysłu hutniczego i metalurgicznego, znajdują się duże ilości tych zanieczyszczeń, których usunięcie metodami chemicznymi, poprzez strącenie w postaci nierozpuszczalnych w wodzie wodorotlenków, stwarza duże trudności. Ponadto wówczas wprowadza się do oczyszczanej wody dodatkowe substancje chemiczne, które zmieniają jej właściwości. Dlatego trwają poszukiwania skutecznej metody usuwania takich zanieczyszczeń, nie powodującej zmian składu oczyszczonej wody w zakresie jej podstawowego składu mineralnego w postaci związków metali alkalicznych i ziem alkalicznych. Jedną z takich metod jest użycie węgla aktywnych, które oprócz usuwania z wody zanieczyszczeń organicznych, wykazują również selektywne właściwości jonowymienne [1,7].

Jonowymienne właściwości węgla aktywnych wynikają z chemicznego charakteru ich powierzchni, a mianowicie obecności ugrupowań tlenowych, zwanych ogólnie tlenkami powierzchniowymi. Ugrupowania te tworzą się podczas procesu aktywacji i w zależności od użytego surowca oraz od temperatury, w jakiej węgiel opuszczający piec aktywacyjny kontaktuje się z tlenem z powietrza, mają one charakter kwasowy lub zasadowy. Zazwyczaj przemysłowe węgle aktywne zawierają na swej powierzchni zarówno tlenki o charakterze zasadowym jak i kwasowym, przy czym więcej jest tych ostatnich. Oznacza to, że węgle aktywne mogą wykazywać selektywne właściwości zarówno wobec kationów jak i anionów metali ciężkich.

Wielkość sorpcji metali ciężkich zależy od ilości ugrupowań tlenkowych przypadających na jednostkę powierzchni węgla aktywnego. W przemysłowych węglach aktywnych produkowanych metodą parowo-gazową zawartość tlenków powierzchniowych nie jest duża, gdyż wynosi zaledwie około 2% ogólnej powierzchni węgla aktywnego. Ilość tych tlenków można znacznie zwiększyć przez poddanie węgla aktywnego specjalnej obróbce termicznej, polegającej na utlenianiu powierzchni powietrzem w podwyższonej temperaturze lub przez dodanie silnych utleniaczy w środowisku ciekłym, np. kwasem azotowym [2]. Są to jednak procesy dość żmudne w praktycznej realizacji.

Celem badań było wyznaczenie pojemności sorpcyjnych dla wybranych kationów metali ciężkich, tj. ołowiu, kadmu,

miedzi i cynku, na dwóch węglach aktywnych produkcji krajowej, bez specjalnego ich preparowania, aby można było natychmiast użyć wytypowany węgiel w przypadkach awaryjnego zanieczyszczenia wód związkami metali ciężkich.

Metodyka badań

Do badań nad sorpcyjnym oczyszczaniem wody z kationów metali ciężkich użyto węgla aktywnych o symbolach WD-ekstra i ZB1-3. WD-ekstra jest węglem granulowanym (średnica granulek ok. 1,2 mm), używanym do uzdatniania wody przeznaczonej do picia, natomiast węgiel ZB1-3, o uziarnieniu 1+3 mm, przeznaczony jest głównie do oczyszczania ścieków przemysłowych z zanieczyszczeń organicznych. Surowcem do produkcji węgla WD-ekstra jest węgiel kamienny, zaś węgiel ZB1-3 otrzymywany jest z węgla brunatnego. Ponieważ węgle te zawierają dużo popiołu o silnie zasadowym charakterze, dlatego też poddano je częściowemu odpowledzeniu przy użyciu 10% roztworu kwasu siarkowego.

Wskaźniki techniczne badanych węgla aktywnych wyznaczono zgodnie z normą [3]. Oznaczenie zawartości kationów metali ciężkich w wodzie przeprowadzono metodą adsorpcyjnej spektrometrii atomowej [4].

Izotermy sorpcji kationów ołowiu, kadmu, miedzi i cynku na wyjściowych węglach aktywnych (zapopielonych) oraz częściowo odpopielonych wyznaczono w ten sposób, że do 100 cm³ roztworu o stężeniu kationów odpowiednio 10, 5, 2,5, 1,25 i 0,62 mol/m³ dodawano 1 g węgla aktywnego rozdrobionego do wymiarów ziaren poniżej 0,1 mm, a następnie wytrząsano przez 1 godzinę. Po tym czasie roztwór oddzielano od węgla i mierzono stężenie kationów, które nie uległy sorpcji. Ilość sorbowanych kationów obliczono ze wzoru:

$$A_0 = V \frac{C_0 - C_k}{m} \quad (1)$$

gdzie:

A_0 – masa sorbowanych kationów, mmol/g,

C_0, C_k – stężenia początkowe i końcowe (równowagowe) kationów, mmol/dm³,

V – objętość roztworu, dm³,

m – masa węgla aktywnego, g.

Badania sorpcji kationów w warunkach przepływowych przeprowadzono w kolumnie o średnicy 2,5 cm i wysokości 60 cm. W badaniach tych zastosowano węgiel częściowo odpopielony. Warunki pomiaru były następujące:

– wysokość warstwy węgla aktywnego w kolumnie: 25 cm,

– prędkość przepływu roztworu (liczona na pustą kolumnę): 2 m/h,

– stężenie poszczególnych kationów w roztworze: 10 mmol/dm³,

– kierunek przepływu roztworu przez kolumnę: z góry ku dołowi.

Próbki do oznaczenia zawartości kationów w odpływie z kolumny pobierano co godzinę. Badania prowadzono w temperaturze 20 °C. Pojemność sorpcyjną węgla aktywnego w warunkach przepływowych wobec poszczególnych kationów obliczono według wzoru:

$$A_d = V \frac{(C_o - C_k) \nu \tau_p}{V_{WA}} \quad (2)$$

gdzie:

A_d – dynamiczna pojemność sorpcyjna węgla aktywnego, mmol/dm³,

C_o, C_k – stężenie kationów w dopływie i odpływie z kolumny, mmol/dm³,

ν – objętościowa prędkość przepływu, dm³/h,

τ_p – czas do pojawienia się w odpływie stężenia $C_1=0,1C_o$,

V_{WA} – objętość węgla aktywnego w kolumnie, dm³.

Wyniki badań

Użyte w badaniach węgle aktywne zawierały dużo popiołu o wysokiej alkaliczności, w skład którego wchodziły również siarczki alkaliczne (tab.1). W tych warunkach następowało strącanie wodorotlenków i siarczków metali ciężkich, niezależnie od zachodzącej sorpcji kationów tych metali na miejscach aktywnych znajdujących się na powierzchni porów lub granulek węgla aktywnych. Widać to wyraźnie z danych pomiarowych zamieszczonych w tabelach 2 i 3. Proces strącania był szczególnie wyraźny na węglu ZB1-3, zawierającym więcej popiołu łatwo ulegającego wymyciu roztworem kwasu siarkowego.

Na węglach częściowo odpopielonych zachodziła jedynie sorpcja kationów metali ciężkich. W tym przypadku znacznie więcej kationów sorbowanych było na węglu WD-ekstra (tab.2). Zależność ilości sorbowanych kationów, w przebadanym zakresie stężeń w wodzie, była prostoliniowa, a współczynniki kierunkowe prostych miały następujące wartości:

– dla węgla WD-ekstra: Pb^{2+} – 0,052, Cd^{2+} – 0,050, Cu^{2+} – 0,047, Zn^{2+} – 0,030,

– dla węgla ZB1-3: Pb^{2+} – 0,014, Cd^{2+} – 0,034, Cu^{2+} – 0,017, Zn^{2+} – 0,016.

Tabela 1. Wskaźniki techniczne węgla aktywnych zapopielonych (a) i częściowo odpopielonych (b)

Wskaźnik, jednostka		WD-ekstra	ZB1-3
Gęstość nasypowa, g/dm ³		415	448
Nasiąkliwość wodna, cm ³ /g		0,80	0,60
Wytrzymałość mechaniczna, %		91	88
Zawartość popiołu, %	a	21,98	28,08
	b	14,15	17,35
Alkaliczność popiołu, %	a	2,63	1,80
	b	0,25	0,14
pH wyciągu wodnego, –	a	9,8	11,3
	b	7,0	7,1
Powierzchnia właściwa, m ² /g		770	397

Tabela 2. Sorpcja kationów na węglu aktywnym WD-ekstra zapopielonym (a) i częściowo odpopielonym (b)

Stężenie kationów (C_o) mmol/dm ³		Sorpcja kationów (A_o), mmol/dm ³			
		Pb^{2+}	Cd^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}
10	a	0,625	0,635	0,619	0,602
	b	0,520	0,500	0,468	0,388
5	a	0,465	0,389	0,405	0,381
	b	0,292	0,269	0,230	0,194
2,5	a	0,250	0,248	0,254	0,213
	b	0,165	0,134	0,135	0,106
1,25	a	0,125	0,125	0,127	0,125
	b	0,104	0,067	0,070	0,056
0,62	a	0,063	0,062	0,063	0,062
	b	0,052	0,035	0,040	0,030

Tabela 3. Sorpcja kationów na węglu aktywnym ZB1-3 zapopielonym (a) i częściowo odpopielonym (b)

Stężenie kationów (C_o) mmol/dm ³		Sorpcja kationów (A_o), mmol/dm ³			
		Pb^{2+}	Cd^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}
10	a	0,997	0,706	0,833	0,870
	b	0,141	0,345	0,167	0,159
5	a	0,499	0,482	0,502	0,488
	b	0,090	0,175	0,086	0,079
2,5	a	0,250	0,249	0,252	0,251
	b	0,042	0,080	0,048	0,040
1,25	a	0,125	0,125	0,125	0,124
	b	0,031	0,045	0,024	0,018
0,62	a	0,062	0,062	0,063	0,061
	b	0,015	0,020	0,013	0,004

Tabela 4. Dynamiczna pojemność sorpcyjna węgla aktywnego WD-ekstra oraz efektywność oczyszczania

Wskaźnik, jednostka	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}
Pojemność sorpcyjna (A_d) mol/dm ³	0,666	0,489	0,456	0,153
Efektywność oczyszczania dm ³ /dm ³	160	112	98	36

Różnice w ilościach sorbowanych kationów na poszczególnych węglach aktywnych były mniejsze, jeśli uwzględnimy wielkość powierzchni, na której zlokalizowane są tenki powierzchniowe. Zakładając, że sorpcja kationów jest jednowarstwowa i nie działają inne czynniki wpływające na wielkość sorpcji, liczba kationów sorbowanych wynosi 10¹⁷ jonów na 1 m² powierzchni. Węgiel WD-ekstra, w porównaniu z węglem ZB1-3, ma powierzchnię właściwą w przybliżeniu dwukrotnie większą (tab.1) i dlatego ilość miejsc aktywnych powinna być też dwukrotnie większa. Przybliżone obliczenia wykazały, że sorpcja omawianych kationów na węglu WD-ekstra była jednak więcej niż dwukrotnie większa. Oznacza to, że ilość utworzonych tlenków na powierzchni węgla aktywnego zależy również od surowca, którego użyto do produkcji węgla aktywnego. Wskutek niejednorodności powierzchni tlenkowej węgli aktywnych ilość sorbowanych kationów, przy jednakowych ładunkach elektrycznych, zależy również od wymiarów ich promieni jonowych. Kationy użyte w badaniach mają następujące wymiary [5]:

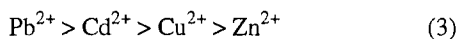
– Pb^{2+} : 0,131 nm,

– Cd^{2+} : 0,103 nm,

– Zn^{2+} : 0,083 nm,

– Cu^{2+} : 0,081 nm.

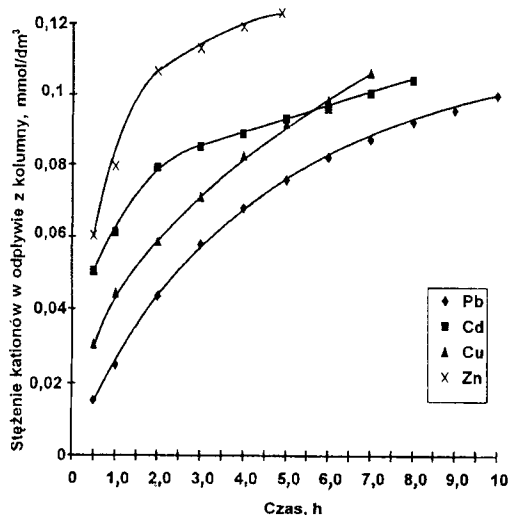
Pod względem ilości sorbowanych kationów przez jednostkę masy węgla aktywnego WD-ekstra kolejność ta była nieco inna, a mianowicie:



Zamiana miejsca w szeregu cynku z miedzią wynika prawdopodobnie z tego, iż kationy miedzi już przy $\text{pH} \approx 5,3$ przechodzą w nierozpuszczalny w wodzie wodorotlenek, podczas gdy pozostałe kationy użyte w badaniach tworzą wodorotlenki dopiero przy $\text{pH} > 7$. Roztwory kationów miały $\text{pH} = 5,0 + 5,6$, więc w tych warunkach jedynie kationy miedzi mogły przechodzić częściowo w postać nierozpuszczalną w wodzie. Pozostałe kationy usuwane były z wody głównie przez sorpcję na powierzchni tlenkowej węgla aktywnych.

Naj słabiej sorbowane były kationy cynku, a nieco lepiej kationy miedzi. Zdecydowanie najlepiej sorbowane na węglu WD-ekstra były kationy ołowiu, natomiast na węglu ZB1-3 najlepiej były sorbowane kationy kadmu, zaś sorpcja pozostałych kationów była w przybliżeniu jednakowa.

Sorpcję kationów ołowiu, kadmu, miedzi i cynku w warunkach przepływowych na węglu WD-ekstra częściowo odpielowano prowadzono do momentu, gdy w odpływie z kolumny stężenie osiągnęło wartość 0,1 stężenia na wejściu do kolumny, czyli gdy $C_1 = 0,1C_0$ [5]. Z wyników pomiarów przedstawionych na rysunku 1 widać, że szybkość narastania stężenia w odpływie do stężenia $C_1 = 0,1C_0$ przedstawiała się następująco: cynk – 2,25 h, miedź – 6,1 h, kadm – 7,0 h i ołów – 10,0 h.



Rys. 1. Narastanie stężenia kationów w odpływie z kolumny węgla aktywnego

Wartość dynamicznej pojemności sorpcyjnej odniesiona do jednostki objętości węgla aktywnego, obliczona przy użyciu

wzoru (2), jak również efektywność oczyszczania pokazująca jaką objętość wody została oczyszczona przez jedną objętość węgla aktywnego (tab.4) wskazuje, że nawet na węglu aktywnym bez specjalnego przygotowania zachodził wyraźny efekt oczyszczania wody z kationów metali ciężkich. Potwierdza się więc wcześniej wysunięty wniosek o uszeregowaniu kationów pod względem zdolności sorbowania na węglu aktywnym WD-ekstra (3). Należy podkreślić, że w badaniach kolumnowych różnice w wielkości sorpcji poszczególnych kationów były znacznie wyraźniejsze, niż zanotowano w pomiarach statycznych. W warunkach przepływowych szczególnie sorpcja kationów ołowiu znacznie odbiegała od pozostałych kationów, a zwłaszcza kationów cynku.

Podsumowanie

Przeprowadzone badania nad sorpcyjnym oczyszczaniem wody ze związków metali ciężkich wykazały, że na węglu aktywnym produkowanym metodą parowo-gazową zachodzi selektywna sorpcja kationów metali ciężkich. Dzieje się to wskutek obecności na powierzchni porów węgla aktywnego ugrupowań tlenowych, zwanych tlenkami powierzchniowymi. Ponadto na węglu aktywnym, zawierającym popiół o charakterze alkalicznym, zachodzi dodatkowo strącanie kationów metali ciężkich w postaci nierozpuszczalnych w wodzie wodorotlenków, przez co następuje lepsze usuwanie z wody tych zanieczyszczeń. Dla przebadanych kationów, tj. ołowiu, kadmu, miedzi i cynku, wielkość sorpcji malała od ołowiu do cynku. W badaniach kolumnowych przy odpowiednio dobranym czasie kontaktu oczyszczanej wody z węglem aktywnym stopień usunięcia kationów metali może być bardzo wysoki.

LITERATURA

1. D.N. SRAŻESKO, J.A. TARKOWSKAJA: Adsorbicja i adsorbenty. Naukowa Dumka, Kiew 1972, nr 1, s. 7.
2. J.A. KAZIN: Adsorbicja i Adsorbenty. Naukowa Dumka. Kiew 1974, nr 2, s. 10.
3. PN-90/C-97554. Węgiel aktywny formowany.
4. PN-92/C-04570.01. Woda iścieki. Badania zawartości metali ciężkich metodą adsorbpcyjnej spektrofotometrii atomowej. Oznaczanie cynku, miedzi, ołowiu i kadmu bez wstępnego zagęszczania.
5. N. BŁOK: Jakościowa analiza chemiczna. PWN, Warszawa 1955.
6. Z. DEBOWSKI: Kryteria doboru węgla aktywnego do oczyszczania wody. Prace Naukowe GIG, 1994, nr 792.
7. Z. DEBOWSKI, J. LACH: Usuwanie związków chromu z wody na węglu aktywnym. Ochrona Środowiska, 1995, nr 4(59), ss. 63–64.

Removal of Heavy Metal Cations from Water on Activated-Carbon Beds

Heavy metal cations (lead, cadmium, copper and zinc) were removed from aqueous solutions on two types of activated carbons prepared by the gas-vapour method from brown coal and hard coal, respectively, as the starting component. Of the

heavy metals under study, lead was sorbed most efficiently (both under static and dynamic conditions). The sorption of zinc was very poor.