

Zygmunt Dębowski, Joanna Lach, Ewa Ociepa

## Wpływ właściwości fizyczno-chemicznych węgla aktywnych na usuwanie chromu (III) i (VI) z wody

Chrom w wodzie może występować w formie sześciowartościowej. Jakkolwiek polskie przepisy sanitarne uwzględniają jedynie formę sześciowartościową, która jest dużo bardziej toksyczna, to jednak chrom trójwartościowy może ulec utlenieniu w procesach uzdatniania wody, gdzie używa się silnych utleniaczy [1]. Dlatego też celowe jest usuwanie również tej postaci chromu, gdyż jej pominięcie może doprowadzić do pojawienia się ponadnormatywnych ilości chromu sześciowartościowego w wodzie uzdatnionej.

Możliwość jednoczesnego usuwania obu form chromu z wody daje sorpcja na węglach aktywnych, gdyż mają one – oprócz właściwości adsorpcyjnych w stosunku do związków organicznych – także selektywne zdolności jonowymienne [2,3]. Ponieważ węgle aktywne produkowane metodą parowo-gazową mają na swej powierzchni grupy tlenkowe o charakterze kwasowym i zasadowym, dlatego możliwe jest jednoczesne usuwanie zarówno anionów (np. anion chromianowy), jak i kationów (kation chromowy).

Tlenki powierzchniowe, pomimo że zajmują jedynie 2+3% powierzchni węgla, mogą dawać zadowalające efekty oczyszczania wody ze związków metali ciężkich.

Celem niniejszej pracy była ocena możliwości wykorzystania przemysłowych węgla aktywnych, bez ich dodatkowej obróbki, do usuwania z wody anionów chromianowych i kationów chromowych.

### Metodyka badań

Badania przeprowadzono dla trzech węgla aktywnych o symbolach F-300, ROW-08 oraz WD-ekstra. Węgle aktywne ROW-08 i WD-ekstra, w związku z wysokim pH wyciągu wodnego, zostały poddane częściowemu odmineralizowaniu poprzez usunięcie alkalicznych soli wapnia, magnezu, potasu i sodu zawartych w popiele. Podwyższone pH roztworu powodowałoby bowiem zafałszowanie wyników sorpcji wskutek wytrącania się chromu trójwartościowego w postaci wodorotlenków. Także efekty sorpcji chromu sześciowartościowego są uzależnione od pH wody [4–6]. Odpopielenie węgla WD-ekstra, mającego pH wyciągu wodnego około 9,8, prowadzono 10% roztworem HCl, zaś węgla ROW-08, którego pH nie było tak wysokie, przez wygotowanie go w wodzie destylowanej. Wskaźniki techniczne użytych w badaniach węgla aktywnych przedstawiono w tabeli 1 [7].

Tabela 1. Właściwości węgla aktywnych

Parametr, jednostka	WD-ekstra	ROW-08	F-300
Masa nasypowa, g/dm <sup>3</sup>	415	381	542
Nasiąkliwość wodna, cm <sup>3</sup> /g	0,80	0,97	0,61
Zawartość popiołu, %	17,58	–	7,99
Wytrzymałość mechaniczna, %	91	98	93
Zasadowość, %	0,25	–	0,19
pH wyciągu wodnego	7,0	7,0	6,8
Adsorpcja jodu, mg/g	967	1096	1060
Skład ziarnowy, %			
>2,75 mm	4,9	1,7	7,1
2,75+2,0 mm	57,4	34,7	24,3
2,0+1,5 mm	34,5	41,5	23,4
1,5+1,0 mm	2,2	21,7	30,2
1,0+0,5 mm	1,0	0,3	14,6
<0,5 mm	0	0,2	0,4
Powierzchnia węgla, m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup>	2235	3208	2912
Współczynnik jednorodności, d <sub>60</sub> /d <sub>10</sub>	1,52	1,49	2,00

Pierwszy etap badań, w którym określono czas ustalania się równowagi sorpcji, został przeprowadzony w warunkach statycznych. Dla wszystkich węgla aktywnych sorpcję prowadzono z roztworów jednoskładnikowych zawierających jednakowe stężenia Cr (III) lub Cr (VI), tj. 0,8 gCr/m<sup>3</sup>, natomiast w przypadku mieszaniny związków chromu stężenia Cr (III) i Cr (VI) wynosiły po 0,8 gCr/m<sup>3</sup>. Przeprowadzono pomiary sorpcji po 0,5, 1,0 i 2,0 h wytrąsania, po 2,0 h wytrąsania i 2,0 h kontaktu w warunkach statycznych, jak również po 2,0 h wytrąsania i 22 h kontaktu w warunkach statycznych. Na podstawie tych badań określono czas ustalania się równowagi sorpcji. Wyznaczony czas posłużył do dalszych badań mających na celu wyznaczenie izoterm sorpcji.

Izotermie sorpcji Cr (III) i Cr (VI) wykonano dla początkowych stężeń roztworów jednoskładnikowych 0,9, 0,8, 0,7, 0,6 i 0,5 gCr/m<sup>3</sup> oraz dla roztworu zawierającego obydwie te domieszki jednocześnie w stosunku 1:1, czyli o stężeniu chromu ogólnego 1,8, 1,6, 1,4, 1,2 i 1,0 g/m<sup>3</sup>. Proces sorpcji prowadzono z roztworów o objętości 250 cm<sup>3</sup> przy naważce 1,0 g węgla aktywnego. Ilość zasorbowanych jonów chromu obliczono ze wzoru:

$$A = V(C_0 - C_k)/m \quad (1)$$

gdzie:

A – ilość zasorbowanej substancji na jednostkę masy sorbentu, mg/g

V – objętość roztworu użytego do pomiaru sorpcji, dm<sup>3</sup>

C<sub>0</sub>, C<sub>k</sub> – stężenia początkowe i końcowe roztworu, g/m<sup>3</sup>

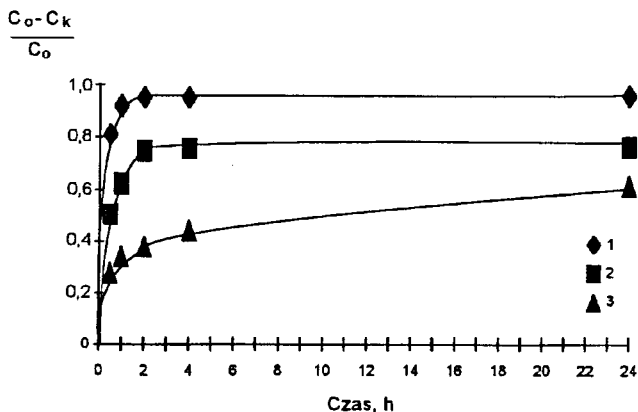
m – masa użytego węgla aktywnego, g

Badania były przeprowadzane dla roztworów modelowych o  $\text{pH}=7$ , które korygowano wodorotlenkiem wapnia.

## Wyniki badań

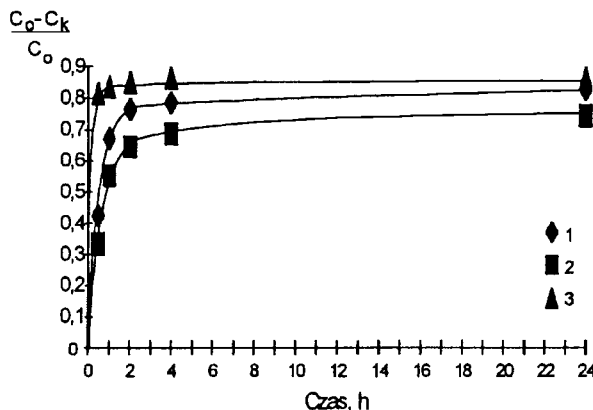
Zawartość grup kwasowych i zasadowych w przemysłowych węglach aktywnych, które mają decydujące znaczenie w przypadku usuwania  $\text{Cr(VI)}$  i  $\text{Cr(III)}$ , trudno jest oznaczyć ilościowo, gdyż zawierają one dużo składników mineralnych. Badania takie obciążone są bardzo dużymi błędami. Sytuacja komplikuje się dodatkowo w przypadku sorpcji z roztworu wieloskładnikowego, nawet wypadku, gdy występują w nim jony niekonkurencyjne, zajmujące centra aktywne o różnym charakterze. Zdolność wymienna tych selektywnych wymienniczy jonowych może być jedynie określona przez konkretne badania laboratoryjne, mające na celu wybór odpowiednich węgli oraz optymalnych parametrów przepływu dla określonych zanieczyszczeń. Czynnikiem mającym wpływ na efekty sorpcji kationu chromowego jest ilość tlenków o charakterze kwasowym, a w przypadku anionów chromianowych – ilość tlenków zasadowych. Na kinetykę i efekty sorpcji ma ponadto wpływ rozkład objętości kapilar w węglu aktywnym, a także fizyczno-chemiczne właściwości sorbowanych jonów i ich wzajemne oddziaływanie [8]. W celu określenia czasu ustalania się równowagi sorpcji poszczególnych jonów przeprowadzono badania określające zmianę stężeń od czasu kontaktu roztworu z węglem aktywnym.

Na rysunku 1 przedstawiono efekty sorpcji  $\text{Cr(VI)}$ . Najlepsze efekty otrzymano dla węgla F-300, najgorsze zaś dla węgla WD-ekstra. Czas ustalania się równowagi sorpcji dla węgli F-300 i ROW-08 był podobny i wynosił 4,0 h (2,0 h wytrąsania i 2,0 h kontaktu statycznego). Dalsze zwiększanie czasu kontaktu do 24 h poprawiło rezultaty w obu wypadkach jedynie o 1%. Wyraźnie powolniej proces ten zachodził na węglu WD-ekstra, co było spowodowane najprawdopodobniej mniej korzystnym rozkładem porów oraz koniecznością wyparcia zasorbowanych anionów  $\text{Cl}^-$  wprowadzonych przy odpielaniu węgla przy użyciu kwasu solnego, a dopiero później sorbowaniem anionów chromianowych.

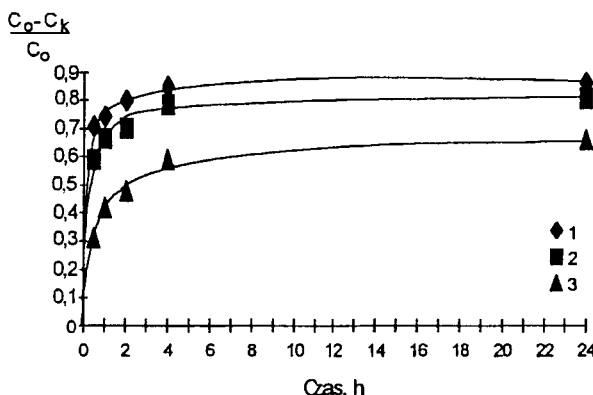


Rys. 1. Ustalanie się równowagi sorpcji  $\text{Cr(VI)}$  z roztworu o stężeniu początkowym  $0,8 \text{ gCr/m}^3$  (1 – F-300, 2 – ROW-08, 3 – WD-ekstra)

Proces ustalania się równowagi sorpcji  $\text{Cr(III)}$  (rys.2) zachodził wolniej dla węgli F-300 i ROW-08. Dla węgla WD-ekstra efekty 4-godzinnego czasu kontaktu były mniejsze o około 5% od efektów, jakie uzyskano w czasie 24 h. Szybkość ustalania się równowagi sorpcji kationu chromowego na badanych węglach była podobna, jednakże wystąpiły różne



Rys. 2. Ustalanie się równowagi sorpcji  $\text{Cr(III)}$  z roztworu o stężeniu początkowym  $0,8 \text{ gCr/m}^3$  (1 – F-300, 2 – WD-ekstra, 3 – ROW-08)



Rys. 3. Ustalanie się równowagi sorpcji chromu ogólnego z roztworu o stężeniu początkowym  $1,6 \text{ gCr/m}^3$ , będącego mieszaniną  $\text{Cr(III)}$  i  $\text{Cr(VI)}$  (1 – F-300, 2 – ROW-08, 3 – WD-ekstra)

końcowe efekty sorpcji, zależnie od ilości grup tlenkowych o charakterze kwasowym na powierzchni węgla. Najwięcej tych grup miał węgiel ROW-08, a najmniej WD-ekstra. Różnice nie były jednak tak duże jak w przypadku sorpcji  $\text{Cr(VI)}$ .

Dla mieszaniny związków chromu (rys.3) najlepsze efekty uzyskano na węglu F-300, gorsze na ROW-08, zaś najgorsze na WD-ekstra. Dla węgli F-300 i ROW-08 czas 4-godzinny kontakt był okresem najszybszych zmian stężenia chromu w wodzie, natomiast sorpcja na węglu WD-ekstra stabilizowała się wolniej.

Po wyborze czasu kontaktu zostały przeprowadzone pomiary izoterm sorpcji. Izotermy sorpcji  $\text{Cr(VI)}$  (rys.4) potwierdzają, że wyraźnie najlepsze efekty uzyskano na węglu F-300. Między węglami ROW-08 i WD-ekstra były niewielkie różnice, niemniej na węglu ROW-08 uzyskano lepsze efekty. W tym zakresie izotermy miały kształt prostych, które można opisać równaniem:

$$A = aC_0 \quad (2)$$

gdzie:

$A$  – ilość zasorbowanej substancji,  $\text{mg/g}$

$a$  – współczynnik kierunkowy prostej

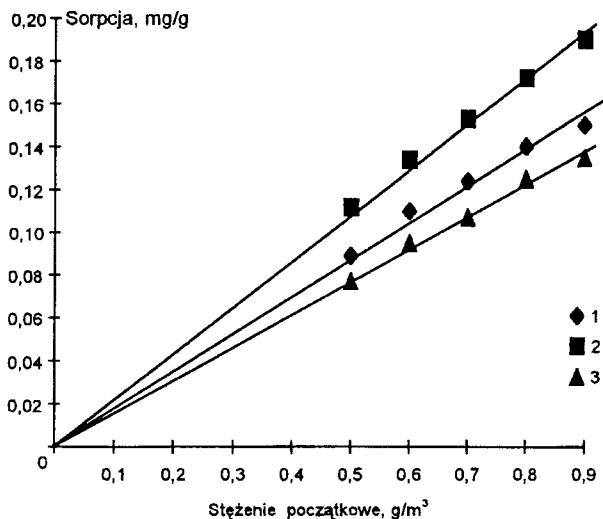
$C_0$  – stężenie początkowe usuwanego jonu,  $\text{g/m}^3$

Obliczone wartości współczynnika kierunkowego prostej dla dla poszczególnych węgli wynosiły:

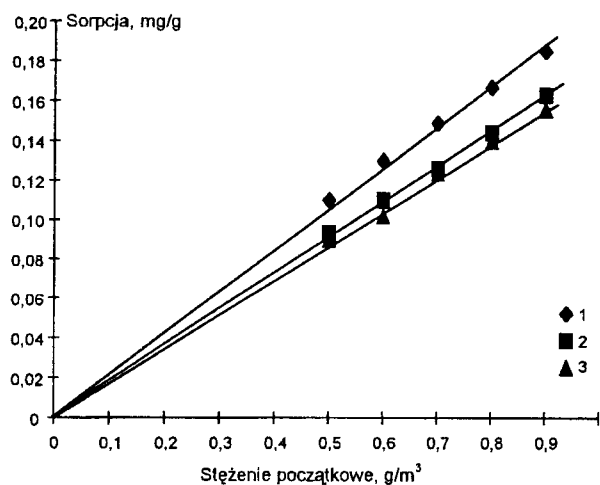
– F-300:  $a=0,23$ ,

– ROW-08:  $a=0,17$ ,

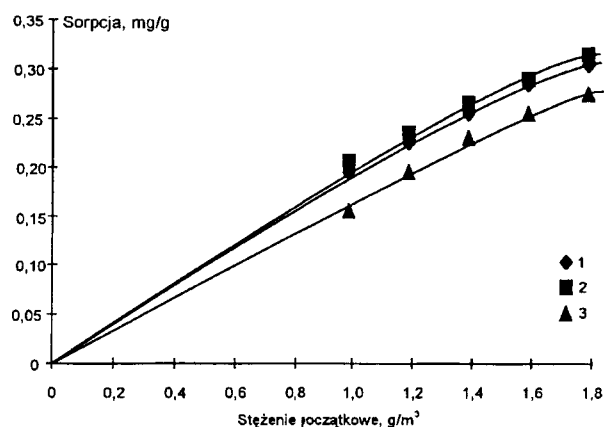
– WD-ekstra:  $a=0,14$ .



Rys. 4. Izotermie sorpcji Cr (VI) (1 – ROW-08, 2 – F-300, 3 – WD-ekstra)



Rys. 5. Izotermie sorpcji Cr (III) (1 – ROW-08, 2 – F-300, 3 – WD-ekstra)



Rys. 6. Izotermie sorpcji chromu ogólnego (1 – ROW-08, 2 – F-300, 3 – WD-ekstra)

Różnice w sorbowaniu jonów Cr (VI) były spowodowane różną ilością grup tlenowych o charakterze zasadowym na powierzchni węgla, natomiast o sorpcji Cr (III) decydowała ilość tlenków kwasowych (rys.5). Ilość tych tlenków była podobna dla wszystkich węgla w odniesieniu do jednostki masy sorbentu. Różnice w ilości tlenków kwasowych, w odniesieniu do jednostki masy węgla, były mniejsze niż w wypadku tlenków zasadowych. Izotermie sorpcji także w tym wypadku dla badanego zakresu stężeń były liniami prostymi o następujących współczynnikach kierunkowych:

- ROW-08:  $a=0,21$ ,
- F-300:  $a=0,18$ ,
- WD-ekstra:  $a=0,17$ .

Przebieg sorpcji chromu z roztworu dwuskładnikowego był bardziej skomplikowany (rys.6). Jakkolwiek sorpcja kationów i anionów przebiega w warunkach niekonkurencyjnych, to jednak była zakłócona. Efekty sorpcji dla poszczególnych stężeń nie były sumą sorpcji Cr (VI) i Cr (III) z roztworów jednoskładnikowych. Przyczyną tego może być blokowanie porów przez wcześniej zajęte tlenki powierzchniowe, a także ekranowanie położonych blisko siebie centr aktywnych przez wcześniej zajęte grupy tlenkowe. Wzajemny wpływ jonów był szczególnie widoczny dla węgla F-300, co było spowodowane najwyższą ilością sorbowanego chromu w stosunku do jednostki masy oraz objętości węgla, ponieważ węgiel F-300 miał znacznie większą masę nasypową niż dwa pozostałe węgle. Porównując wielkość sorpcji w stosunku do jednostki objętości:

$$A' = A\rho \quad (3)$$

gdzie:

$A'$  – wielkość sorpcji w odniesieniu do jednostki objętości, g/m<sup>3</sup>

$A$  – wielkość sorpcji w odniesieniu do masy węgla aktywnego, mg/g

$\rho$  – gęstość nasypowa, g/dm<sup>3</sup>

Stwierdzono wyraźną przewagę węgla F-300 w procesach sorpcji, zarówno dla Cr (VII) jak i Cr (III). Między węglami WD-ekstra i ROW-08 różnice w sorpcji chromu były niewielkie, np. wielkości sorpcji dla stężenia początkowego Cr (VI) równego 0,7 gCr/m<sup>3</sup> wynosiły odpowiednio: F-300 – 82,38 gCr/m<sup>3</sup>, ROW-08 – 46,48 gCr/m<sup>3</sup>, WD-ekstra – 42,74 gCr/m<sup>3</sup>. W przypadku sorpcji Cr (III) o stężeniu 0,7 gCr/m<sup>3</sup> otrzymano podobną kolejność: węgiel F-300 – 66,67 gCr/m<sup>3</sup>, ROW-08 – 55,63 gCr/m<sup>3</sup>, WD-ekstra – 51,04 gCr/m<sup>3</sup>. Podobna sytuacja wystąpiła podczas sorpcji z roztworu zawierającego jednocześnie obie formy chromu.

## Wnioski

♦ Na podstawie przeprowadzonych badań nad przebiegiem sorpcji związków chromu (występujących w wodzie w postaci kationów Cr<sup>3+</sup> lub anionów CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) na węglach aktywnych stosowanych do uzdatniania wody do picia stwierdzono, że na wszystkich badanych węglach aktywnych występowała sorpcja chromu w ilościach pozwalających na efektywne oczyszczanie wody.

♦ Równowaga sorpcyjna z roztworu zawierającego Cr (III) i Cr (VI) ustalała się w warunkach statycznych w czasie do czterech godzin. Izotermie sorpcji dla roztworów jednoskładnikowych w badanym zakresie stężeń (0,5÷0,9 gCr/m<sup>3</sup>) były liniami prostymi. Dla roztworów zawierających jednocześnie obie formy chromu wyniki sorpcji były trochę gorsze, niż wynikało to z sumowania efektów sorpcji dla stężeń roztworów jednoskładnikowych.

♦ Odchylenie wykresów od prostej było szczególnie widoczne dla węgla ROW-08 i F-300, na których efekty sorpcji były lepsze, niż w wypadku węgla WD-ekstra. Najwyższe efekty sorpcji chromu ogólnego uzyskano na węglu F-300, a najniższe dla WD-ekstra.

## LITERATURA

1. J. R. DOJLIDO: Chemia wody. Arkady, Warszawa 1987.
2. Z. DĘBOWSKI: Kryteria doboru węgla aktywnego do oczyszczania wody. Prace Naukowe GIG, komunikat nr 792, Katowice 1994.
3. D. N. STARŻESKO, I. A. TARKOWSKAJA: Adsorpcja i Adsorbenty. Naukowa Dumka, nr 1, Kiew 1972.
4. C.-P. HUANG, M.-H. WU: The removal of chromium (VI) from dilute aqueous solution by activated carbon. Water Research, 1977, No. 11.
5. J. LACH, Z. DĘBOWSKI: Sorpcja jonów chromu sześciowartościowego na wybranych węglach aktywnych. Mat. konf. „Zaopatrzenie w wodę miast i wsi”, PZITS, Poznań 1996.
6. Z. DĘBOWSKI, J. LACH.: Usuwanie związków chromu z wody na węglu aktywnym. Ochrona Środowiska, 1995, nr 4(59), ss. 63–64.
7. Węgle aktywne formowane. PN/C-97554.
8. M. PEREZ-CANDELA, J. M. MARTIN-MARTINEZ: Chromium (VI) removal with activated carbons. Water Research, 1995, Vol. 30, No. 3, pp. 477–486.

### On the Contribution of Activated-Carbon Properties to the Removal of Chromium Compounds from Water

*Hexavalent chromium and trivalent chromium were removed from water, using three activated carbons produced by the vapour-gas method. The experiments were run under static conditions with single-component solutions (containing either  $\text{CrO}_4^{2-}$  or  $\text{Cr}^{3+}$ ) and two-component solutions (containing both the species). Each of the investigated activated carbons provided*

*sufficient sorption of these pollutants. The adsorption isotherms for the single-component solutions in the investigated concentration range (up to  $0.8 \text{ g/m}^3$ ) were straight lines. The sorption effect for the two-component solution was not as good as that of the sum of relevant Cr(VI) or Cr(III) concentration in the single-component solutions.*