

Joanna Lach, Zygmunt Dębowski, Ewa Ociepa

Usuwanie chromu (VI) na węglu aktywnym regenerowanym węglanem sodu

Usuwanie chromu z wody napotyka na wiele trudności, przy czym szczególnie uciążliwa do usunięcia jest jego sześciowartościowa postać, dobrze rozpuszczalna w wodzie i szczególnie toksyczna [1,2]. Chrom trójwartościowy, nie-normowany w wodzie do picia w Polsce, jest mniej toksyczny i w zakresie pH=6,5+8,5 znacznie słabiej rozpuszczalny. Usuwanie chromu sześciowartościowego odbywa się zazwyczaj podczas koagulacji lub poprzez redukcję do chromu trójwartościowego, a następnie wytrącenie go w postaci Cr(OH)₃. Procesy te często nie dają zadowalających efektów i dlatego prowadzone są badania nad wykorzystaniem węgla aktywnego jako selektywnego wymiennicza jonowego do usuwania chromu sześciowartościowego [3–6]. Sorbenty węglowe mają nie tylko dobre właściwości sorpcyjne w stosunku do substancji organicznych (sorpcja właściwa), ale także selektywne właściwości jonowymiennie, zarówno w stosunku do kationów jak i anionów. Sorpcja anionów na węglu aktywnym może być spowodowana przez następujące zjawiska zachodzące na węglu aktywnym [7]:

- elektrochemiczna wymiana jonów zewnętrznej okładki podwójnej warstwy elektrycznej węgla na jony tego samego znaku elektrolitu w roztworze,
- równoważna wymiana jonów tego samego znaku na anionowymiennych grupach powierzchniowych,
- adsorpcja według mechanizmu cząsteczkowego.

Zaletą proponowanej metody sorpcyjnej jest duża selektywność wobec anionów, czyli możliwość jej wykorzystania do oczyszczania roztworów wodnych, w których występują np. aniony siarczanowe, chlorkowe i wodorowęglanowe, bez konieczności wprowadzania do wody dodatkowych związków chemicznych. Istotną wadą tej metody jest natomiast stosunkowo mała pojemność sorpcyjna węgla aktywnego w stosunku do usuwanych jonów. W celu zwiększenia ekonomiki procesu sorpcji konieczna jest zatem regeneracja węgla aktywnego i jego wielokrotne użycie.

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań nad regeneracją węgla aktywnego węglanem sodu, stosowanym do regeneracji słabo zasadowych wymienniczy jonowych, do których zaliczane są węgle aktywne. Jest to kontynuacja szerszych badań nad regeneracją węgla aktywnego po sorpcji chromu sześciowartościowego z roztworów wodnych [8].

Metodyka badań

Badania sorpcji i regeneracji przeprowadzone były w warunkach dynamicznych w kolumnach filtracyjnych o średnicy 2,5 cm i wysokości złoża węgla aktywnego 25 cm. Do badań użyto węgla produkcji krajowej, charakteryzującego się dobrymi właściwościami sorpcyjnymi w stosunku do chromu sześciowartościowego [5]. Węgiel ten w stanie technicznym charakteryzował się znacząco ilością popiołu o charakterze alkalicznym (zasadowość 2,63%) i w związku z tym wysokimi wartościami pH wyciągu wodnego. Ponieważ wysoka wartość pH w wypadku sorpcji chromu jest niewskazana, dlatego też węgiel świeży częściowo odpopielono, wypłukując rozcieńczonym kwasem solnym rozpuszczalne składniki popiołu. Wskaźniki tak zmodyfikowanego węgla aktywnego podano w tabeli 1.

Tabela 1. Właściwości węgla aktywnego WD-extra

Parametr, jednostka	Wartość
Gęstość nasypowa, g/dm ³	460
Nasiąkliwość wodna, cm ³ /g	0,80
Wytrzymałość mechaniczna, %	93,0
Zawartość popiołu, %	18,9 (14,2*)
Zasadowość popiołu, %	2,63 (0,25*)
pH wyciągu wodnego, –	9,8 (7,0*)
Powierzchnia zewnętrzna granul, m ² /m ³	2239
Objętość kapilar, cm ³ /g	1,069
Powierzchnia kapilar, m ² /g	754

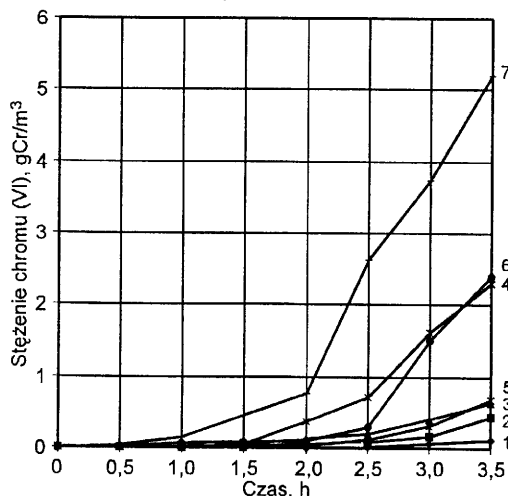
* Węgiel częściowo odpopielony kwasem solnym

Badania prowadzono w kolumnie, w której na przemian sorbowano jony chromianowe i regenerowano wyczerpany węgiel aktywny węglanem sodu. Sorpcja prowadzona była z roztworu modelowego zawierającego jedynie aniony chromianowe. Odczyn roztworu korygowano za pomocą wodorotlenku sodu do wartości pH=7. W badaniach zastosowano dwa stężenia chromu sześciowartościowego, tj. 15 i 20 gCr/m³.

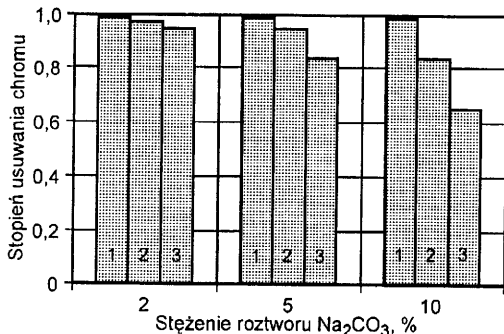
Do regeneracji węgla aktywnego zastosowano węgiel sodu o stężeniach 2%, 5% i 10%, przy dwóch prędkościach przepływu, tj. 2 m/h i 4 m/h, co odpowiadało czasowi kontaktu odpowiednio 7,5 min i 3,75 min. Regenerację prowadzono do momentu uzyskania w odpływie stężenia chromu 1 gCr/m³. Po regeneracji, w celu obniżenia pH, węgiel w kolumnie płukano roztworem kwasu solnego, a następnie wodą destylowaną aż do uzyskania stałego pH.

Omówienie wyników badań

Na rysunku 1 przedstawiono wyniki sorpcji Cr(VI) na węglu świeżym (krzywa 1), po jednokrotnej regeneracji (krzywe 2, 3, 4) oraz na węglu dwukrotnie regenerowanym (krzywe 5, 6, 7). Sorpcja była prowadzona przy stężeniu roztworu 15 gCr/m³ i prędkości przepływu 4 m/h, natomiast regenerację prowadzono węglanem sodu o stężeniach 2%, 5% i 10%. Najlepsze wyniki uzyskano przy regeneracji węgla aktywnego roztworem węglanu sodu o stężeniu 2%. Wyniki sorpcji po pierwszej regeneracji były tylko nieznacznie gorsze niż dla węgla świeżego. Po drugiej regeneracji dodatkowo obniżyły się właściwości sorpcyjne węgla. Ilość pochłanianego chromu przez kolumnę węglową po 3,5-godzinny kontakt z węglem aktywnym była uzależniona od liczby regeneracji i stężenia węglanu sodu (rys.2).



Rys. 1. Zależność stężenia Cr(VI) w odpływie od czasu pracy kolumny dla węgla świeżego (1) oraz regenerowanego węglanem sodu jednokrotnie (2 – 2%, 3 – 5%, 4 – 10%) i dwukrotnie (5 – 2%, 6 – 5%, 7 – 10%)



Rys. 2. Usuwanie chromu (VI) na węglu aktywnym w zależności od stężenia roztworu węglanu sodu i liczby regeneracji po 3,5-godzinny czasie pracy kolumny (1 – bez regeneracji, 2 – jednokrotna regeneracja, 3 – dwukrotna regeneracja)

Bardzo duże znaczenie miała liczba regeneracji. Każda kolejna desorpcja obniżała efekty następnej sorpcji. Stwierdzono także znaczne różnice efektów w zależności od użytego stężenia węglanu sodu. Wyraźnie najkorzystniejsze warunki sorpcji występowały po regeneracji węgla 2% roztworem Na₂CO₃.

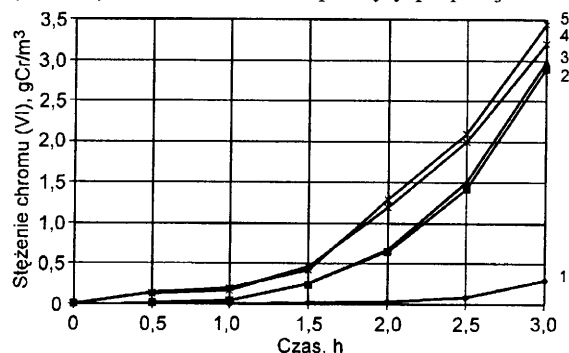
Skuteczność desorpcji związków chromu z węgla aktywnego była uzależniona od stężenia węglanu sodu (tab.2 i 3). Objętość każdej z pobranych próbek wynosiła 200 cm³, a prędkość przepływu węglanu sodu 4 m/h. Największe stężenia chromu otrzymano w pierwszych próbkach i wahało się ono, w zależności od stężenia środka regeneracyjnego, w granicach 171÷207 gCr/m³. W dalszych próbkach zanotowano

Tabela 2. Desorpcja anionu chromianowego (mgCr) w zależności od stężenia roztworu Na₂CO₃ i krotności regeneracji węgla

Nr próbki	Regeneracja jednokrotna			Regeneracja dwukrotna		
	2%	5%	10%	2%	5%	10%
1	36	34,2	41,4	45,5	40,1	44,5
2	15	15,18	20,7	24,5	29,7	25,4
3	13,25	12,65	12	13	11,5	15,7
4	5,40	4,20	5,50	5,10	4,90	2,84
5	4,80	3,60	4,10	4,00	3,80	2,20
6	3,70	2,80	3,00	2,20	1,40	1,30
7	2,60	1,90	1,20	1,62	1,13	1,22
8	1,80	1,00	0,90	1,50	0,90	1,04
9	1,04	0,96	0,86	0,95	0,86	0,90
10	0,55	0,29	0,53	0,90	0,80	0,85
11	0,46	0,22	0,32	0,85	0,78	0,8
12	0,27	0,20	0,24	0,80	0,70	0,76
13	0,21	0,19	0,20	0,70	0,65	0,72
14	0,20	–	0,19	0,50	0,62	0,59
15	0,19	–	–	0,35	0,60	0,54
16	–	–	–	0,25	0,50	0,51
17	–	–	–	0,24	0,48	0,46
18	–	–	–	0,23	0,47	0,40
19	–	–	–	0,22	0,34	0,27
20	–	–	–	0,21	0,22	0,22
21	–	–	–	0,185	0,19	0,21
22	–	–	–	–	–	0,19
Suma	85,47	77,39	91,14	103,76	100,64	101,62

szybki spadek stężenia chromu. I tak w drugiej próbce wynosiło ono 75÷104 gCr/m³, a w trzeciej 60÷66 gCr/m³. Najdłużej utrzymywały się w odpływie stężenia rzędu kilku gCr/m³. Proces regeneracji prowadzono aż do uzyskania stężenia chromu w odpływie mniejszego niż 1,0 gCr/m³. W wypadku drugiej regeneracji otrzymano wyższe stężenia chromu w roztworze regeneracyjnym. Proces regeneracji zachodził dłużej, a ilość wymytego chromu była większa.

Ilość zaadsorbowanego chromu przez kolumnę z węglem świeżym wynosiła 104,8 mg, natomiast ilość zdesorbowanego chromu po pierwszej regeneracji była niższa niż po drugiej. Różnica między sorbowanym i zdesorbowanym chromem (zwaną sorpcją resztkową) była najniższa w wypadku regeneracji węgla aktywnego roztworem węglanu sodu o stężeniu 10%. Jednak nie ilość zdesorbowanego chromu miała w tym wypadku decydujące znaczenie, lecz stężenie węglanu sodu użytego do regeneracji. Było to związane prawdopodobnie z wpływem pH na efekty sorpcji. Neutralizując węgiel aktywny po regeneracji przypuszczalnie nie można było wymyć węglanu sodu z mikroporów i powstały lokalne obszary o podwyższonych wartościach pH. Ponieważ pH i ilość miejsc o wysokich wartościach pH były proporcjonalne do



Rys. 3. Zależność stężenia Cr(VI) w odpływie z kolumny od prędkości przepływu 2% roztworu węglanu sodu i krotności regeneracji węgla (1 – węgiel świeży, 2 – regeneracja jednokrotna z prędkością 2 m/h, 3 – regeneracja jednokrotna z prędkością 4 m/h, 4 – regeneracja dwukrotna z prędkością 2 m/h, 5 – regeneracja dwukrotna z prędkością 4 m/h)

Tabela 3. Parametry regeneracji węgla aktywnego węglanem sodu ($v=4$ m/h)

Parametr, jednostka	Regeneracja jednokrotna			Regeneracja dwukrotna		
	2%	5%	10%	2%	5%	10%
Objętość roztworu Na_2CO_3 , dm^3	3	2,6	2,8	4,2	4,2	4,4
Ilość zużytego Na_2CO_3 , g	60	130	280	84	210	440
Czas regeneracji, min	90	78	84	126	126	132
Ilość zdesorbowanego chromu, mgCr	85,47	77,39	91,14	103,76	100,64	101,62

Tabela 4. Desorpcja anionu chromianowego (mgCr) w zależności od prędkości przepływu środka regenerującego i krotności regeneracji węgla

Nr próbki	Regeneracja jednokrotna		Regeneracja dwukrotna	
	4 m/h	2 m/h	4 m/h	2 m/h
1	53	57	56	58,5
2	14	16	14,7	16,5
3	13	15,5	12,6	15
4	7,60	4,80	7,50	4,9
5	5,70	4,20	4,80	4,0
6	2,80	2,80	2,70	2,6
7	1,80	2,50	1,65	2,3
8	1,40	1,90	1,34	1,7
9	1,00	0,98	0,93	1,1
10	0,60	0,52	0,80	0,74
11	0,56	0,44	0,78	0,63
12	0,54	0,38	0,72	0,54
13	0,48	0,36	0,68	0,48
14	0,46	0,34	0,63	0,42
15	0,44	0,28	0,54	0,39
16	0,44	0,25	0,52	0,37
17	0,42	0,21	0,46	0,34
18	0,40	0,19	0,42	0,29
19	0,36	-	0,36	0,25
20	0,32	-	0,33	0,23
21	0,29	-	0,31	0,22
22	0,26	-	0,29	0,21
23	0,25	-	0,28	0,19
24	0,22	-	0,27	-
25	0,20	-	0,26	-
26	-	-	0,24	-
27	-	-	0,22	-
28	-	-	0,21	-
30	-	-	0,18	-
Suma	103,54	108,65	110,72	112

Tabela 5. Parametry regeneracji węgla aktywnego 2% węglanem sodu

Parametr, jednostka	Regeneracja jednokrotna		Regeneracja dwukrotna	
	4 m/h	2 m/h	4 m/h	2 m/h
Objętość roztworu Na_2CO_3 , dm^3	5	3,6	6	4,6
Ilość zużytego Na_2CO_3 , g	100	72	120	92
Czas regeneracji, min	150	216	180	276
Ilość zdesorbowanego chromu, mgCr	103,54	108,65	110,72	112

stężenia roztworu węglanu sodu użytego do regeneracji, dlatego najniższe stężenie roztworu regeneracyjnego dawało najlepsze efekty.

W następnym etapie badań porównano wpływ prędkości regeneracji na efekty sorpcji i ilość zużytego węglanu sodu. Sorpcję prowadzono przy stężeniu chromu w roztworze $20 \text{ mgCr}/\text{m}^3$ i prędkości przepływu 4 m/h , natomiast regenerację prowadzono 2% roztworem węglanu sodu przy dwóch prędkościach przepływu roztworu regeneracyjnego, tj. 4 m/h i 2 m/h (rys. 3).

Stwierdzono, że wartości sorpcji obniżyły się po każdej regeneracji, ale nie wykazano wyraźnych różnic przy różnej prędkości przepływu roztworu regeneracyjnego, natomiast duże różnice zanotowano w ilości użytego węglanu sodu do regeneracji węgla w kolumnie (tab. 4 i 5). Niższe zużycie odczynnika występowało przy mniejszej prędkości przepływu. Wydłużał się jednak wtedy czas regeneracji. W wypadku prędkości przepływu 2 m/h uzyskano nieco większą ilość wymytego chromu, co nie miało jednak wyraźnego wpływu na proces sorpcji następujący po regeneracji.

Podsumowanie

Badania regeneracji węgla aktywnego po sorpcji anionu chromianowego przeprowadzono za pomocą węglanu sodu (analogicznie jak dla syntetycznych wymienniczy jonowych). Analizując wyniki badań można stwierdzić, że najlepsze wyniki sorpcji uzyskano dla węgla aktywnego regenerowanego węglanem sodu o najniższym użytym stężeniu, tj. 2%. Spowodowane to było prawdopodobnie wpływem lokalnego podwyższenia odczynu w porach węgla na efekty sorpcji. Ilość zdesorbowanego chromu i warunki przepływu roztworu regeneracyjnego były w badanym zakresie mniej istotne. Płukanie sorbentu wodą destylowaną nie usunęło w dostatecznym stopniu resztek zasady. Obniżenie efektów sorpcji po takiej regeneracji spowodowane było nie tylko sorpcją resztkową, ale przede wszystkim lokalnym podwyższeniem odczynu w mikroporach, co miało negatywny wpływ na sorpcję anionów. Bardzo istotnym parametrem była liczba regeneracji, ponieważ po każdej następowała wyraźne obniżenie właściwości sorpcyjnych węgla aktywnego w stosunku do anionu chromianowego. Mniejszy wpływ na efekty sorpcji miała prędkość przepływu roztworu Na_2CO_3 . Decydowała ona natomiast o czasie trwania regeneracji i ilości zużytego reagentu. Regenerując węgiel aktywny z mniejszą prędkością przepływu (2 m/h) wydłużył się czas regeneracji, natomiast obniżyła się ilość zużytego węglanu sodu.

LITERATURA

- S. F. ZAKRZEWSKI: Podstawy toksykologii środowiska. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1995.
- A. KABATA-PENDIAS, H. PENDIAS: Biochemia pierwiastków śladowych. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1993.
- M. PÉREZ-CANDELA, J. M. MARTÍN-MARTÍNEZ, R. TORRE-GROSA-MACIÁ: Chromium (VI) removal with activated carbons. Water Research, 1995, Vol. 29, No. 9, pp. 2174–2180.
- Z. DEBOWSKI, J. LACH: Usuwanie związków chromu z wody na węglu aktywnym. Ochrona Środowiska, 1995, nr 4(59), ss. 63–64.

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, E. OCIEPA: Wpływ właściwości fizyczno-chemicznych węgla aktywnych na usuwanie chromu (III) i (VI) z wody. Ochrona Środowiska, 1997, nr 3(66), ss. 47–50.
7. H. JANKOWSKA, A. ŚWIĄTKOWSKI, L. STAROSTIN, J. ŁAWRINIENKO-OMIECZYŃSKA: Adsorpcja jonów na węglu aktywnym. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1991.
8. J. LACH, Z. DĘBOWSKI: Regeneracja węgla aktywnego po procesie sorpcji anionu chromianowego. Mat. konf. „Węgiel aktywny w ochronie środowiska”, Częstochowa–Hajnówka–Białowieża 1998.

Chromium (VI) Desorption on Activated Carbon Regenerated with Sodium Carbonate

Investigated was the potentiality of using sodium carbonate for the regeneration of activated carbons spent in the course of chromate anion desorption. The experiments were carried out on WD-extra carbon treated with muriatic acid for partial removal of ash particles. The regeneration procedure involved sodium carbonate and was conducted in a through-flow system. The desorption and sorption effects were related to three values of Na_2CO_3 concentration (2, 5 and 10%) and two values of flow velocity (2 and 4 m/h). The best sorption effects were achieved on carbon regenerated with the 2% Na_2CO_3 solution. When use was made of increased (5% or 10%) sodium carbonate concentrations, consecutive sorptions were less effective. This finding, however, cannot be explained by the amount of the desorbed

chromium. The sorption effects following the regeneration procedure were found to be adversely influenced by the local increase of pH in the micropores of the activated carbon. Of importance was also the overall number of the regeneration procedures performed. Each successive procedure reduced noticeably the adsorbing capacity of the carbon with respect to chromate anion. The contribution of flow velocity to the sorption effect was less distinct. However, the flow velocity of the Na_2CO_3 solution contributed markedly to the duration of the regenerating procedure and to the quantity of the reagent to be used. Thus, at the flow velocity of 2 m/h, the length of regeneration increased, whereas the quantity of the sodium carbonate used decreased.