

Zygmunt Dębowski, Joanna Lach

Usuwanie związków chromu z wody na węglu aktywnym

Sorpcja na węglu aktywnym jest metodą pozwalającą na jednoczesne usuwanie zanieczyszczeń organicznych i metali ciężkich z wód. Węgłe aktywne produkowane metodą parowo-gazową mają bowiem na swej powierzchni pewną ilość związków tlenowych, zwanych ogólnie tlenkami powierzchniowymi, które wykazują właściwości jonowymienne wobec kationów i anionów metali ciężkich [1]. Powierzchnia przypadająca na te tlenki nie jest duża i w przemysłowych węglach aktywnych wynosi zwykle 2÷3% ich ogólnej powierzchni. Można ją zwiększyć przez poddawanie węgla specjalnej obróbce termicznej z użyciem tlenu z powietrza lub silnych utleniaczy w roztworze wodnym, np. roztworu nadmanganianu potasu [2]. Związki tlenowe na powierzchni węgla tworzą różne układy wzajemnie oddziałujące na siebie. Mają one charakter zarówno kwasowy jak i zasadowy [3], dlatego też mogą sorbować kationy i aniony, przy czym ta jonowymienność ma charakter selektywny, tzn. kationy metali alkalicznych i ziem alkalicznych są łatwo wymieniane na kationy metali ciężkich, zwłaszcza gdy mają one duży ładunek elektryczny.

Skuteczność usuwania z wody toksycznego chromu sześciowartościowego na węglu aktywnym zależy od ilości nagromadzonych na jego powierzchni tlenków powierzchniowych zdolnych do wymiany anionów. Przygotowanie węgla aktywnego o dużej ilości takich tlenków jest możliwe, lecz proces ten jest kosztowny i trudny do sterowania.

Metodyka badań

W badaniach zastosowano techniczny granulowany węgiel aktywny WD-extra (HPSDD Hajnówka), który zawiera dużo części mineralnych (popiołu) o silnie zasadowym charakterze, głównie soli wapnia, magnezu, sodu i potasu. Drugą serię pomiarów przeprowadzono dla węgla częściowo odpopielonego przy użyciu 10% H₂SO₄, przemytego następnie gorącą wodą. (tab.1).

Badania przeprowadzono w kolumnie szklanej o przekroju 5 cm², dla wysokości złoża węgla aktywnego równej 25 cm. Stężenia chromu w wodzie dopływającej na filtr węglowy wynosiły 2,0 i 4,0 gCr⁶⁺/m³. Zastosowano dwie prędkości przepływu wody przez złożo węglowe (w kierunku z góry ku dołowi), tj. 2 i 4 m/h, którym odpowiadały czasy kontaktu wody z węglem odpowiednio 3,6 i 7,2 min. Stężenia Cr(VI) w wodzie przed i po procesie oznaczano metodą dwufenylokarbazydową [4].

Dyskusja wyników

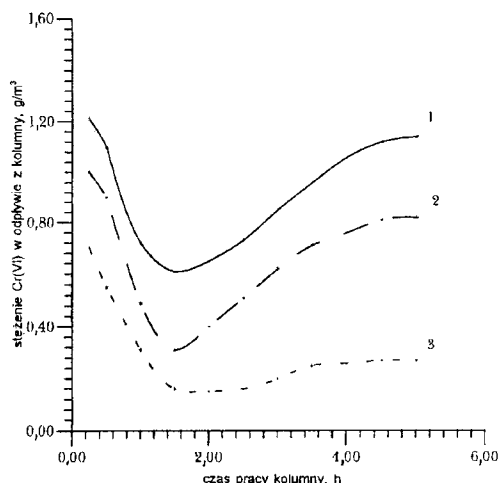
Przeprowadzone pomiary sorpcji anionu chromianowego (CrO₄²⁻) w warunkach przepływowych wykazały, że techniczny

Tabela 1. Parametry badanych węgli aktywnych

Wskaźnik, jednostka	Techniczny WD-extra	Zobojętniony WD-extra
Masa nasypowa, g/dm ³	415	—
Nasiąkliwość wodna, cm ³ /g	0,78	0,80
Zawartość popiołu, %	21,98	17,58
Zasadowość, %	2,63	0,25
pH wyciągu wodnego	9,8	7,0
Adsorpcja jodu, mg/g	967	876
Adsorpcja błękitu metylowego, mg/g	156	156
Skład ziarnowy, mm		
>2,0	4,9%	—
2,0–1,5	57,4%	—
1,5–1,0	34,5%	—
1,0–0,5	2,2%	—
<0,5	1,0%	—
Średnia średnica granul, mm	1,23	—
Wytrzymałość mechaniczna, %	91	—

węgiel aktywny WD-extra nie usuwa całkowicie z wody tego zanieczyszczenia. W odpływie z kolumny wypełnionej tym sorbentem znajdowały się bowiem aniony chromu sześciowartościowego w ilościach znacznie przekraczających wartości dopuszczalne dla wody do picia, nawet przy stosunkowo długim czasie kontaktu z węglem aktywnym (rys.1).

Wynika stąd, że dla czasu filtracji wynoszącego około 1,5 godz. stężenie Cr(VI) w odpływie początkowo spadło, a następnie wzrosło do określonego poziomu, zależnego od stężenia roztworu wyjściowego oraz prędkości przepływu. Jednak we wszystkich trzech przypadkach stężenie chromu sześciowartościowego w odpływie z kolumny było znacznie wyższe od dopuszczalnego dla wody do picia. Obserwowany chwilowy spadek stężenia Cr(VI)



Rys. 1. Zależność stężenia Cr(VI) w odpływie z kolumny od czasu dla technicznego (nieodpopielonego) węgla aktywnego WD-extra (1 – v=4 m/h, C₀=4 g/m³, 2 – v=2 m/h, C₀=4 g/m³, 3 – v=4 m/h, C₀=2 g/m³)

Tabela 2. Zależność stężenia Cr(VI) w odpływie od czasu pracy kolumny i prędkości przepływu, g/m³ (C₀=4 g/m³)

Prędkość przepływu m/h	Czas pracy kolumny, h									
	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0
2,0	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
4,0	<0,01	0,07	0,09	0,10	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12

w odpływie spowodowany był prawdopodobnie jego redukcją do Cr(III), z wytworzeniem nierozpuszczalnego w wodzie wodorotlenku chromu Cr(OH)₃. Reduktorem były tu niewątpliwie zasadowe siarczki znajdujące się w popiele węgla aktywnego, bowiem chromiany w środowisku zasadowym nie są redukowane przez powierzchnię węglową. Siarczki te tworzą się podczas aktywacji parowo-gazowej materiałów węglowych zawierających siarkę, nawet gdy występuje ona w postaci siarczanów [5]. Wytrącony Cr(OH)₃ osadza się w postaci galaretowatej masy w porach węgla aktywnego, przez co dyfuzja do wnętrza granulek węgla jest znacznie utrudniona dla zanieczyszczeń znajdujących się w wodzie, w tym również dla anionów chromianowych.

Znacznie korzystniej przebiegała sorpcja Cr(VI), gdy użyto węgla aktywnego, z którego uprzednio usunięto część popiołu i siarczków przez przemycie węgla kwasem i doprowadzenie odczynu popiołu do pH≈7. Podczas traktowania węgla aktywnego roztworami zasad lub kwasów w temperaturze pokojowej nie ulega zmianie charakter tlenków powierzchniowych, jak również nie zmienia się ich ilość na powierzchni węglowej [6]. W tych warunkach nie występują zakłócenia w przebiegu sorpcji jonów metali ciężkich, które wystąpiły przy użyciu węgla aktywnego o dużej zawartości zasadowego popiołu. Nie następuje również redukcja chromu sześciowartościowego do trójwartościowego.

Odpopielony węgiel aktywny sorbuje aniony chromianowe na powierzchni tlenkowej w takiej ilości, jaka może się na niej zmieścić w warunkach pomiarowych. Wyniki przeprowadzonych pomiarów sorpcji anionów chromianowych na odpopielonym węglu aktywnym WD-extra zamieszczone są w tabelach 2 i 3.

Tabela 3. Zależność stężenia Cr(VI) w odpływie od czasu pracy kolumny (C₀=2 g/m³, v=4 m/h)

Czas pracy kolumny, h	Stężenie Cr(VI), g/m ³
1,0	<0,01
2,0	<0,01
3,0	<0,01
–	<0,01
70,0	<0,01

Z uzyskanych danych wynika, że sorpcja chromianów na węglu odpopielonym była znacznie większa niż na węglu nieodpopielonym, a przy dłuższym czasie kontaktu oczyszczanej wody z węglem aktywnym w odpływie z kolumny znajdowały się jedynie śladowe ilości Cr(VI).

W oparciu o wyniki pomiarów zamieszczone w tabeli 3 można wyznaczyć pojemność sorpcyjną odpopielonego węgla aktywnego

go w stosunku do chromu sześciowartościowego oraz efektywność oczyszczania w tym zakresie. Ponieważ proces nie został doprowadzony do końca, więc zarówno pojemność sorpcyjna jak i efektywność oczyszczania będą wyższe od obliczonych. Pojemność sorpcyjna węgla wyznaczona z zależności:

$$a_{Cr} = V_s C_0 / m \quad (1)$$

gdzie:

a_{Cr} – pojemność sorpcyjna węgla, mg/g,

V_s – objętość oczyszczonej wody, dm³,

C_0 – stężenie Cr(VI) w dopływie do kolumny, g/m³,

m – masa węgla, g,

wynosiła 5,4 mg/g, natomiast efektywność oczyszczania, wyznaczona z zależności:

$$E = V_s / V_w \quad (2)$$

gdzie:

V_w – objętość węgla aktywnego w kolumnie, dm³,

wynosiła 1.128. Efektywność oczyszczania o wielkości powyżej 1.000 uważana jest za zadowalającą. Można więc stwierdzić, że węgiel aktywny WD-extra, po usunięciu z niego zasadowej części popiołu poprzez przemycie kwasem mineralnym skutecznie usuwa z wody chrom (VI) do poziomu dopuszczalnego dla wody do picia. Wymagany czas kontaktu oczyszczanej wody z węglem aktywnym powinien wynosić co najmniej 3 minuty, a liniowa prędkość przepływu oczyszczanej wody przez złożo węglowe, liczona na pustą kolumnę, nie powinna przekraczać 4 m/h.

LITERATURA

1. D.N. STRAŻESKO, I.A. TARKOWSKAJA: Adsorbicja i Adsorbenty. Naukowa Dumka, Kiew 1972, nr 1, s. 7.
2. I.A. KAZIN: Adsorbicja i Adsorbenty. Naukowa Dumka, Kiew 1974, nr 2, s. 10.
3. Z. DĘBOWSKI: Kryteria doboru węgla aktywnego do oczyszczania wody. Prace Naukowe GIG, komunikat nr 792, Katowice 1994.
4. W. HERMANOWICZ i inni: Fizyczno-chemiczne badania wody i ścieków. Arkady, Warszawa 1976.
5. J. KEINE, E. BADER: Aktivkohle und Ihre Industrielle Anwendung. F. Enke Verlag, Stuttgart 1980.
6. I.A. TARKOWSKAJA, W.E. GOBA, D.N. STRAŻESKO: Adsorbicja i Adsorbenty. Naukowa Dumka, Kiew 1975, nr 3, s. 3.

Removal of Chromium Compounds from Water on a Domestic Activated Carbon

The objective of the study was to assess the utility of a home-made activated carbon (marketed under the brand name of WD-extra) in removing hexavalent chromium from aqueous solutions. It was found that the efficiency of chromate anion removal increased noticeably when WD-extra had been modified by removing excess ash of an alkaline pH with the use of sulphuric acid. To

decrease chromium concentration in water from the level of 2–4 gCr⁶⁺/m³ to the admissible value for drinking water it is necessary to apply at least a 3-minute water flow through the activated carbon bed and a flow velocity equal to, or lower than, 4 m/h.