

Joanna LACH¹ i Ewa OCIEPA¹

WYKORZYSTANIE WĘGLI AKTYWNYCH DO SORPCJI MIEDZI Z ROZTWORÓW WODNYCH

USAGE OF ACTIVATED CARBONS TO THE ADSORPTION OF COPPER FROM WATER SOLUTIONS

Streszczenie: Węgle aktywne sorbują za pomocą sił van der Waalsa wiele związków organicznych (ok. 90% znajdujących się w wodach i ściekach). Jest to sorpcja właściwa, uzależniona od powierzchni dostępnych porów dla danego zanieczyszczenia. Na węglach aktywnych usuwane mogą być również jony m.in. metali ciężkich. Jest to spowodowane obecnością na powierzchni węgla aktywnych ugrupowań tlenowych zdolnych do wymiany kationów lub anionów. Ugrupowania te tworzą się podczas produkcji węgla lub w wyniku późniejszego ich utleniania. W pracy przedstawiono wyniki sorpcji miedzi Cu(II) na trzech węglach aktywnych WG-12, ROW 08 i F-300. Węgłem o najwyższym stopniu usuwania Cu(II) był węgiel ROW 08, który z roztworu o stężeniu 10 mg/dm³ w badanych warunkach usuwał ponad 83% miedzi. Nieco niższy stopień usunięcia otrzymano w wyniku użycia węgla WG-12 (63%), a wyraźnie najniższy dla węgla F-300 (46%). Utlenianie węgla aktywnego WG-12 w piecu obrotowym w temperaturze 800°C w atmosferze pary wodnej i ditlenku węgla oraz w 400°C w atmosferze ditlenku węgla w znacznym stopniu poprawiło możliwości sorpcyjne uzyskanych sorbentów. Węgiel utleniany w 800°C z udziałem CO₂ usuwał Cu(II) w 93%, a z parą wodną w 88%. Jedynie w przypadku modyfikacji węgla WG-12 w 400°C w atmosferze pary wodnej nie otrzymano zwiększenia pojemności sorpcyjnej miedzi niż na węglu wyjściowym.

Słowa kluczowe: węgiel aktywny, adsorpcja, miedź

Węgle aktywne wykorzystywane są najczęściej do usuwania z wody związków organicznych, ale w pewnych przypadkach również metali ciężkich. Adsorpcja związków na węglu aktywnym zależy od wielu czynników: masy molowej, rozmiaru molekuł, hydrofobowości i hydrofilowości, polarności, rozpuszczalności, pH i siły jonowej oraz potencjału węgla aktywnego zależnego od pH roztworu, a także od rodzaju grup funkcyjnych [1-4]. Najsilniej wpływa na proces sorpcji niepolarnych związków organicznych (sorpcja fizyczna) pole powierzchni właściwej węgla. Za sorpcję odpowiadają wówczas siły van der Waalsa. W przypadku polarnych związków organicznych oraz jonów nieorganicznych decydujące znaczenie ma chemiczny charakter powierzchni węgla [2, 5-7] oraz pH roztworu [8-12]. Zazwyczaj węgle aktywne produkowane metodą parowo-gazową mają na swej powierzchni grupy funkcyjne zarówno o charakterze kwasowym, jak i zasadowym zdolne do wymiany kationów lub anionów (np. metali ciężkich).

Węgle aktywne produkowane zazwyczaj w celu usuwania z wody związków organicznych mają stosunkowo niewiele ugrupowań tlenowych biorących udział w sorpcji m.in. metali ciężkich. Prowadzone są więc różne prace dotyczące zwiększenia ilości tlenu na powierzchni węgla aktywnego [13-17].

Celem przedstawionej pracy jest ocena możliwości usuwania miedzi na różnych węglach aktywnych stosowanych do uzdatniania wody. Przeanalizowano również wpływ warunków modyfikacji węgla WG-12 pod kątem usuwania z wody miedzi. Modyfikację

¹ Instytut Inżynierii Środowiska, Politechnika Częstochowska, ul. Brzeźnicka 60a, 42-200 Częstochowa, tel./fax +48 34 325 09 17, email: jlach@is.pcz.czest.pl

przeprowadzono w piecu obrotowym w atmosferze ditlenku węgla, pary wodnej oraz powietrza w temperaturach 400 i 800°C.

Metodyka badań

Sorpcję kationów miedzi prowadzono w warunkach statycznych z roztworów soli $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ zawierających: 1,00, 3,00, 5,00, 8,00, 10,00 g Cu/m^3 . Przedstawione wyniki badań są średnią z trzech pomiarów. Sorpcje prowadzono z roztworu o objętości 0,25 dm^3 , do którego dodawano 1 g odpowiedniego węgla aktywnego. W badaniach użyto trzech węgli aktywnych, różniących się właściwościami fizykochemicznymi (tabele 1 i 2). Przez pierwsze 2 godziny wytrząsano węgiel z roztworem metalu, a następnie odstawiano na 22 h, po czym mierzono stężenie końcowe.

Pomiary stężeń badanych metali ciężkich wykonano na atomowym spektrometrze emisyjnym z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP).

Właściwości fizykochemiczne węgli aktywnych

Tabela 1

Physical and chemical properties of activated carbon

Table 1

Wskaźnik	Wartość		
	WG-12	ROW 08	F-300
Gęstość nasypowa [g/dm^3]	420	381	542
pH wyciągu wodnego	10,1	8,6	6,8
Liczba metylenowa LM	30	30	28
Adsorpcja jodu [mg/g]	1050	1098	1060

Rozkład objętości kapilar w węglach aktywnych

Tabela 2

The distribution of capillaries volumes in activated carbon

Table 2

Symbol węgla	Promień kapilar [nm]					$\Sigma\Delta V$ [cm^3/g]	Powierzchnia właściwa [m^2/g]
	< 1,5	1,5÷15	15÷150	150÷1500	1500÷7500		
	Objętość kapilar ΔV [cm^3/g]						
WG-12	0,4213	0,1049	0,0648	0,2731	0,1478	1,0114	1005
ROW 08	0,3271	0,2907	0,1612	0,3812	0,0306	1,1907	805
F-300	0,3075	0,2298	0,2328	0,2839	0,0326	0,9866	800

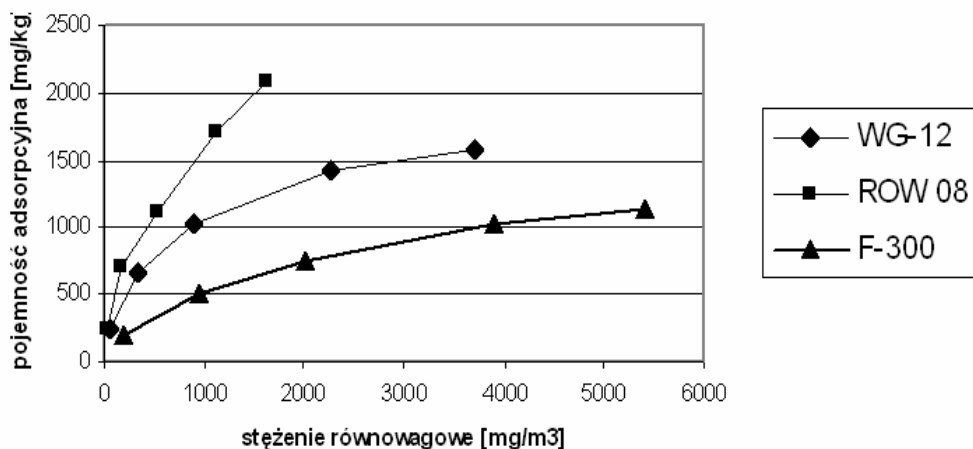
Przed przystąpieniem do modyfikacji węgiel WG-12 płukano kilkakrotnie wodą destylowaną, a następnie suszono w temperaturze 140°C.

Węgiel utleniano w piecu obrotowym. Modyfikacja prowadzona była przez 1 godz. w temperaturach 400 i 800°C przy ciągłym przepływie pary wodnej albo ditlenku węgla, wstępnie podgrzewanych do temperatur, w których prowadzono utlenianie węgla.

Węgiel wyjściowy oznaczano dalej jako WG-12, a modyfikowane odpowiednio WG/400/ CO_2 , WG/800/ CO_2 , WG/400/ H_2O i WG/800/ H_2O - gdzie liczba 400 lub 800 oznacza temperaturę modyfikacji [°C], a CO_2 i H_2O - gazy utleniające ditlenek węgla i parę wodną.

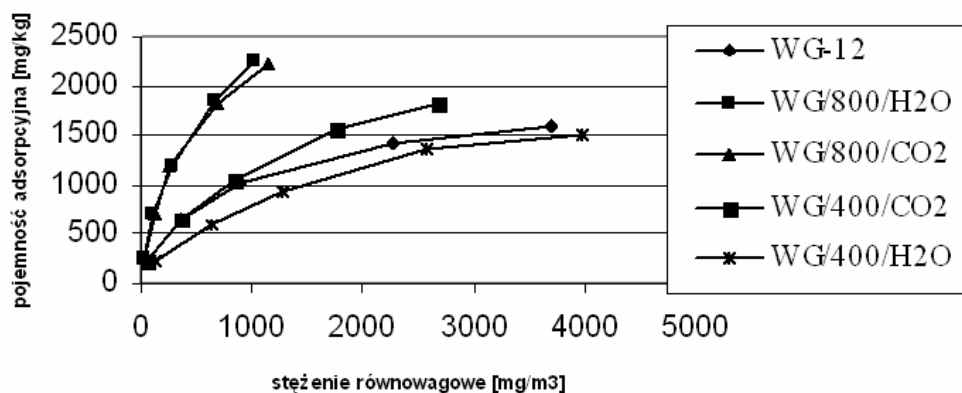
Wyniki badań i ich omówienie

W pierwszym etapie badań porównano węgle aktywne WG-12, ROW 08 i F-300 pod kątem usuwania z roztworu wodnego jonów miedzi. Największe pojemności sorpcyjne uzyskano podczas sorpcji na węglu ROW 08 (rys. 1, tab. 3). W przypadku sorpcji z roztworu o największym badanym stężeniu uzyskany stopień usuwania miedzi na węglu ROW 08 wynosi 84%, na WG-12 - 63%, a na węglu F-300 - 45%. Najlepiej sorbujący miedź węgiel produkowany jest z torfu, podczas gdy dwa pozostałe z węgla kamiennego. Węgiel ROW 08 charakteryzuje się również największą liczbą jodową i dużą liczbą metylenową. Całkowita powierzchnia właściwa obliczona na podstawie sorpcji azotu w 77 K dla tego węgla nie jest szczególnie duża (805 m²/g). Znacznie większą powierzchnię ma węgiel WG-12. Powierzchnia właściwa w tym przypadku nie jest więc decydującym parametrem o stopniu sorpcji miedzi. W tym przypadku duże znaczenie ma obecność na powierzchni węgla ugrupowań funkcyjnych zdolnych do wymiany lub kompleksowania miedzi. Dlatego w celu zwiększenia sorpcji tego metalu węgiel WG-12 poddano procesowi utleniania w piecu obrotowym w temperaturach 400 i 800°C. Izotermy sorpcji na tak modyfikowanych węglach przedstawiono na rysunku 2, a współczynniki równań Freundlicha i Langmuira w tabeli 3. Najwyższe stopnie sorpcji miedzi uzyskano w przypadku modyfikacji w temperaturze 800°C w atmosferze pary wodnej. Tylko nieco mniejsze pojemności sorpcyjne uzyskano w wyniku utleniania węgla z udziałem ditlenku węgla. Modyfikacja węgla w 400°C w atmosferze CO₂ także wpływa na zwiększenie usuwania miedzi, ale w niewielkim stopniu, a w atmosferze pary wodnej nieco zmniejsza sorpcję Cu(II). Stopień usuwania miedzi na modyfikowanym węglu WG-12 wynosi dla WG/800/H₂O - 90%, dla WG/800/CO₂ - 89%, a dla WG/400/CO₂ - 73%. Sorpcję miedzi na technicznych oraz modyfikowanych węglach aktywnych z dużą dokładnością opisują równania izoterm Freundlicha i Langmuira. Węgiel ROW 08 charakteryzujący się największymi pojemnościami sorpcyjnymi w stosunku do miedzi ma największe współczynniki K_F i Q_m .



Rys. 1. Izotermy sorpcji jonów miedzi na węglach aktywnych

Fig. 1. Sorption isotherms of copper ions on activated carbons



Rys. 2. Izoterm sorpcji miedzi na modyfikowanym węglu WG-12

Fig. 2. Sorption isotherms of copper on modified activated carbons WG-12

Równania izoterm Freundlicha i Langmuira dla Cu(II)

Tabela 3

Constant of Langmuir and Freundlich adsorption isotherms for the Cu(II)

Table 3

Węgiel	Freundlich			Langmuir		
	n	K_F [mg/kg]	R^2	Q_m [mg/kg]	K_L [m ³ /mg]	R^2
F-300	0,5197	13,9	0,9962	1111	0,0012	0,9904
ROW 08	0,4909	54,7	0,9974	1666	0,0078	0,9822
WG-12	0,4635	39,7	0,9793	1428	0,0034	0,9926
WG/400/CO ₂	0,4849	40	0,9989	1428	0,0052	0,9733
WG/400/H ₂ O	0,5631	15,5	0,9929	1428	0,0015	0,9878
WG/800/CO ₂	0,5686	43,9	0,9919	2000	0,0063	0,9869
WG/800/H ₂ O	0,5608	48,4	0,9953	2000	0,0069	0,9925

Podsumowanie

Największymi pojemnościami sorpcyjnymi w stosunku do miedzi spośród badanych węgli charakteryzował się węgiel ROW 08, a najmniejszymi F-300. Węgiel ROW 08 ma również największą liczbę jodową, ale stosunkowo niewielką powierzchnię właściwą (805 m²/g).

Modyfikacja węgla WG-12 w piecu obrotowym w 800°C w wyraźnym stopniu zwiększa możliwości usuwania miedzi z roztworów wodnych. Najlepsze wyniki sorpcji miedzi uzyskano na węglu modyfikowanym z udziałem pary wodnej, ale tylko nieco gorsze z użyciem ditlenku węgla.

W przypadku węgli modyfikowanych w 400°C większe pojemności w stosunku do miedzi uzyskano tylko na węglu WG/400/CO₂. Modyfikacja węgla w tych warunkach z udziałem pary wodnej nieco zmniejsza możliwości sorbowania miedzi.

Literatura

- [1] Terzyk A.: *Molecular properties and intermolecular forces-factors balancing the effect of carbon surface chemistry in adsorption of organics from dilute aqueous solutions*. J. Colloid Interf. Sci., 2004, **275**, 9-29.

- [2] Newcombe G.: *Charge vs. porosity-some influences on the adsorption of natural organic matter (NOM) by activated carbon*. Water. Sci. Technol., 1999, **40**(9), 191-198.
- [3] Nouri S. i Haghseresht F.: *Estimation of adsorption capacity for dissociating and non dissociating aromatic compounds on activated carbon with different models*. Adsorption, 2005, **11**, 77-86.
- [4] Dai M.: *Mechanism of adsorption for dyes on activated carbon*. J. Colloid Interf. Sci., 1998, **198**, 6-10.
- [5] Haghseresht F. i in.: *Effects of carbon surface chemistry an solution pH on the adsorption of binary aromatic solutes*. Carbon, 2003, **41**, 881-892.
- [6] Franz M. i in.: *Effect of chemical surface heterogeneity on the adsorption mechanism of dissolved aromatics on activated carbon*. Carbon, 2000, **38**, 1807-1819.
- [7] Salame I. i Bandoz T.: *Role of surface chemistry in adsorption of phenol on activated carbons*. J. Colloid Interf. Sci., 2003, **264**, 307-312.
- [8] Rivera-Utrilla J. i Sanchez-Polo M.: *The role of dispersive and electrostatic interactions in the aqueous phase adsorption of naphthalenesulphonic acids on ozone-treated activated carbons*. Carbon, 2002, **40**, 2685-2691.
- [9] Newcombe G. i Drikas M.: *Adsorption of NOM onto activated carbon: electrostatic and non-electrostatic effects*. Carbon, 1997, **35**, 1239-1250.
- [10] Jian-Young Hu i in.: *Adsorptive characteristics of ionogenic aromatic pesticides in water on powdered activated carbon*. Water. Res., 1998, **32**(9), 2593-2600.
- [11] Wang S. i in.: *The physical and surface chemical characteristics of activated carbons and the adsorption of methylene blue from wastewater*. J. Colloid Interf. Sci., 2005, **284**, 440-446.
- [12] Nevskaiia D.M. i in.: *Interaction of aqueous solutions of phenol with comercial activated carbons: an adsorption and kinetic study*. Carbon, 1999, **37**, 1065-1074.
- [13] Monser L. i Adhoum N.: *Modified activated carbon for the removal of copper, zinc, chromium and cyanide from wastewater*. Sep. Purif. Technol., 2002, **26**,137-146.
- [14] Rivera-Utrilla J. i Sanchez-Polo M.: *Adsorption of Cr(III) on ozonised activated carbon. Importance of π -cation interactions*. Water Res., 2003, **37**, 3335-3340.
- [15] Sikorska-Sobiegraj E. i Zieliński S.: *Adsorpcja metali ciężkich na modyfikowanym węglu aktywnym*. Przem. Chem., 2006, **85**(3), 189-192.
- [16] Strelko V. i Malik D.J.: *Characterization and metal sorptive properties of oxidized active carbon*. J. Colloid Interf. Sci., 2002, **250**, 213-220.
- [17] Lach J. i Kwiatkowska-Wójcik W.: *Wpływ parametrów regeneracji węgla aktywnych stosowanych do uzdatniania na ich strukturę porowatą*. Mat. Konf. Węgiel aktywny w ochronie środowiska i przemyśle. Częstochowa 2004, 419-427.

USAGE OF ACTIVATED CARBONS TO THE ADSORPTION OF COPPER FROM WATER SOLUTIONS

Summary: Activated carbons adsorb a lot of organic compounds by means of van der Waals forces (with a great efficiency: about 90% of the ones which appear in waters and sewage). It is a proper adsorption, depended on the surface of the accessible pores for the given impurity. On activated carbons there can also be removed some ions eg: heavy metal ones. This is caused by the presence, on activated carbons surface, of oxygen units, which are able to exchange cations and anions. These units are created during carbons production or as the result of their later oxidation. In the paper there were presented the results of copper Cu(II) adsorption on three activated carbons: WG-12, ROW 08 and F-300. The carbon of the highest degree of removing Cu(II) was ROW 08 Supra carbon, which was removing over 83% of copper from the solution of 10 mg/dm³ in the examined conditions. There was obtained a bit lower degree of removing as the result of using WG-12 carbon (63%), and distinctly the lowest degree was obtained for F-300 carbon (46%). The oxidation of WG-12 activated carbon, in rotary furnace at the temperature of 800°C in the atmosphere of water vapour and carbon dioxide and at 400°C in the atmosphere of carbon dioxide, improved considerably the adsorption abilities of the obtained sorbents. The carbon oxidized at 800°C with the usage of CO₂ removed Cu(II) in over 93%, and with water vapour in over 88%. Only in the case of WG-12 carbon modification, there was not obtained a higher copper adsorption than on the initial carbon.

Keywords: activated carbon, adsorption, copper