

# UNIwersYTET GDAŃSKI

## WYDZIAŁ CHEMII



## UZDATNIANIE WODY

### Zastosowanie sorpcji na węglach aktywnych

**Instrukcja przygotowana na podstawie skryptu:**

A. Bielicka-Giełdoń, E. Grabowska, E. Siedlecka, A. Zaleska, Inżynieria środowiska- skrypt dla studentów kierunku Ochrona Środowiska Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego, 2014

## 1. WPROWADZENIE

Jednymi z najczęściej stosowanych adsorbentów w wielu gałęziach przemysłu są węgle aktywne. Ich właściwości adsorpcyjne wynikają z mikroporowatej struktury oraz rozwiniętej powierzchni właściwej, na której znajdują się liczne reaktywne centra.

Węgle aktywne otrzymuje się zwykle na drodze karbonizacji amorficznych materiałów węglowych w temperaturze do 800°C w atmosferze gazu obojętnego (np. azot, argon). W celu polepszenia właściwości sorpcyjnych, otrzymane karbonizaty poddaje się dodatkowej aktywacji. Materiałami wyjściowymi w otrzymywaniu węgla aktywnych mogą być:

- węgiel kamienny,
- węgiel brunatny,
- antracyt,
- torf,
- materiały pochodzenia drzewnego,
- pestki i łupiny niektórych owoców,
- polimery naturalne i syntetyczne.

Największy udział (ok. 60%) w produkcji węgla aktywnych mają węgle kopalne. Węgle kamienne o wysokiej zawartości węgla i antracyty stanowią bardzo dobry surowiec do otrzymania mikroporowatych węgla aktywnych, natomiast z węgla o niskiej zawartości węgla otrzymuje się adsorbenty charakteryzujące się szerokim rozkładem rozmiarów porów.

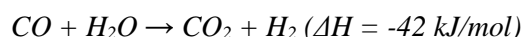
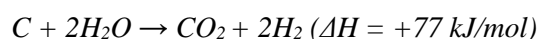
Jednym z najważniejszych etapów procesu otrzymywania adsorbentów węglowych jest *karbonizacja*, polegająca na pirolizie materiału wyjściowego. Materiał ten musi charakteryzować się dużą zawartością węgla, małą zawartością związków lotnych oraz dużą wytrzymałością mechaniczną. W procesie karbonizacji z materiału węglowego eliminowane są pierwiastki nie węglowe (np. tlen, azot, siarka, wodór) w postaci gazowych produktów rozkładu. Atomy węgla tworzą natomiast warstwy złożone z pierścieni aromatycznych powiązanych poprzecznie w sposób przypadkowy. W wyniku takiego ułożenia warstw węglowych powstaje porowata struktura. W trakcie karbonizacji większość porów wypełniona zostaje produktami rozkładu. W celu ich usunięcia, otrzymany karbonizat poddaje się *aktywacji*. Ważnymi parametrami procesu karbonizacji jest temperatura oraz czas. Temperatura procesu musi być odpowiednio wysoka, aby nastąpiło rozerwanie mniej trwałych wiązań chemicznych i oddestylowanie z otoczenia materiału węglowego lotnych produktów jego termicznego rozkładu. Ponadto w wysokiej temperaturze w karbonizacji następuje pewne uporządkowanie substancji węglowej, znacznie większe niż w surowcu wyjściowym, prowadzące finalnie do utworzenia struktur grafitopodobnych. Im dłużej trwa proces karbonizacji, tym struktura substancji węglowej jest lepiej uporządkowana, ale powoduje to spadek reaktywności karbonizatu

i objętości najmniejszych porów. Proces aktywacji prowadzi się w wyższej temperaturze 700-1100°C, w atmosferze powietrza, dwutlenku węgla lub pary wodnej. W zależności od warunków procesu można otrzymać zarówno materiały ultramikro-, mikro-, mezo-, jak i makroporowate.

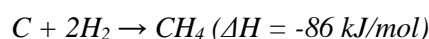
Aktywacja węgla parą wodną jest procesem endotermicznym, zachodzącym zgodnie z równaniem stechiometrycznym:



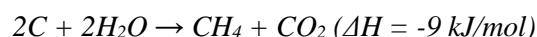
Reakcje zachodzące jednocześnie:



Ponieważ jednym z produktów badanych reakcji jest wodór, możliwe jest również tworzenie metanu w reakcji:

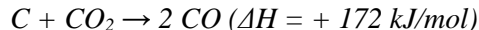


lub w reakcji:



Aktywację parą wodną prowadzi się w temperaturze rzędu 700-900°C. Jest ona katalizowana tlenkami i węglanami metali.

Innym sposobem aktywacji jest reakcja węgla z dwutlenkiem węgla, zgodnie z równaniem:



Szybkość reakcji węgla z dwutlenkiem węgla w danej temperaturze jest ok. 30% wolniejsza niż z parą wodną.

Otrzymywane tą drogą adsorbenty charakteryzują się dużą powierzchnią wewnętrzną, w skrajnych przypadkach osiągającą nawet wartość do 2500 m<sup>2</sup>/g, jednak najczęściej używane są te o powierzchni właściwej w granicach 800-1500 m<sup>2</sup>/g.

Ocenę własności węgla aktywnych dokonuje się zgodnie z Polskimi Normami. Ich ocena obejmuje oznaczenie ponad 30 różnego rodzaju parametrów, takich jak: analiza sitowa, oznaczenie gęstości nasypowej, liczby metylenowej, jodowej, miligramowej, fenolowej, detergentowej, oznaczenie zawartości popiołu, wody, pH wyciągu wodnego, substancji rozpuszczalnych w wodzie i w HCl, zawartości jonów Cl<sup>-</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, wykonanie prób na obecność jonów Cu<sup>2+</sup>, S<sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, jonów metali ciężkich w przeliczeniu na Pb<sup>4+</sup>, próby na brak jonów CN<sup>-</sup>, oznaczenie aktywności katalitycznej rozkładu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, wytrzymałości mechanicznej, ścieralności, nasiąkliwości wodnej, chłonności dynamicznej i statycznej w stosunku do par benzenu, aktywności dynamicznej w stosunku do chlorku etylu, powierzchni właściwej, objętości porów o promieniu poniżej 1,5 nm, oporu warstwy węgla aktywnego i inne.

Spośród tak szerokiej gamy różnego rodzaju oznaczeń istotne znaczenie mają takie parametry, które są ściśle związane z wykorzystaniem węgla aktywnego do konkretnych procesów. Zastosowanie węgla aktywnych:

- Oczyszczanie wody i ścieków: usuwanie pestycydów, detergentów, substancji odpowiedzialnych za smak, barwę, i zapach wody, węglowodorów alifatycznych i aromatycznych, fenoli i ich pochodnych, metali ciężkich, bakterii i wirusów, niskocząsteczkowych związków organicznych, odchlorowania.
- Oczyszczanie przemysłowych gazów odlotowych: adsorpcja SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, CS<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, NO<sub>x</sub> i innych gazów toksycznych. Uwzględniając obecność w gazach odlotowych tlenu i pary wodnej to obok adsorpcji na węglu aktywnym zachodzi także m.in. katalityczne utlenianie i inne reakcje wtórne.
- Odzyskiwanie rozpuszczalników organicznych: benzyny, benzenu, toluenu, ksylenów, acetonu, niższych alkoholi, eterów, estrów, węglowodorów parafinowych, chlorowcopochodnych węglowodorów, (chloroform, tetrachlorek węgla, chlorek metylenu, dichloroetan, chlorobenzen i inne).
- Oczyszczanie powietrza: ochrona dróg oddechowych przed substancjami toksycznymi (we wszystkich dziedzinach przemysłu chemicznego i innych, technice wojskowej; pochłanianie chloru, tlenków siarki, tlenków azotu, siarkowodoru, amoniaku merkaptanów, rtęci, substancji promieniotwórczych i innych).
- Deodoryzacja powietrza; usuwanie nieprzyjemnych zapachów z powietrza, np. merkaptanów, amin, fenoli, pirydyny i innych.
- Rozdzielanie mieszanin gazowych: wydzielenie poszczególnych składników z mieszaniny gazów, np. rozdział propanu i butanu z gazu ziemnego, rozdzielenie powietrza na tlen i azot i inne.
- Magazynowanie energii: Adsorpcyjne magazynowanie gazu ziemnego, metanu, wodoru i innych nośników energii pod ekonomicznym i bezpiecznym ciśnieniem.
- Oczyszczanie spalin samochodowych: na nośniku węglowym z osadzonymi katalizatorami następuje dopalanie nie spalonego w silniku paliwa a także adsorpcja tlenków siarki i azotu.
- Przemysł chemiczny: odbarwianie roztworów, odzyskiwanie cennych składników z gazów produkcyjnych, eliminacja substancji szkodliwych itd.
- Przemysł petrochemiczny: wytwarzanie nośników węglowych, niezbędnych do utrzymania fazy aktywnej katalizatora w stanie zdyspergowanym, w procesach katalitycznych takich jak hydroodsiarczanie, hydroodazotowanie, izomeryzacja i uwodornienie.
- Przemysł farmaceutyczny: synteza, oczyszczanie i rozdział niektórych preparatów.

- Przemysł spożywczy: oczyszczanie i odbarwianie syropów cukrowych, odbarwianie olejów i tłuszczów, odbarwianie oraz polepszanie własności i smaku napojów alkoholowych (spirytus, koniak, piwo), dekofinacja kawy.
- Przemysł metalurgiczny: do odzyskiwania metali szlachetnych z ich rud.
- Przemysł elektrotechniczny: jako materiał elektrodowy.
- Medycyna: w zatruciach pokarmowych, do oczyszczania krwi, do dializy.
- Przemysł górniczy: utylizacja zasolonych wód kopalnianych.
- Rolnictwo: adsorpcja środków ochrony roślin, oczyszczanie ścieków rolniczych.

O skuteczności a tym samym przydatności węgla aktywnych do oczyszczania wody decydują następujące ich cechy: pojemność sorpcyjna, wielkość powierzchni właściwej, wielkość i rozkład porów, chemiczna natura powierzchni i uziarnienie. W przypadku węgla aktywnych ziarnistych i granulowanych istotną cechą wpływającą na ich przydatność w procesach sorpcji jest wytrzymałość mechaniczna na ścieranie i kruszenie.

Porowatość węgla decyduje o stopniu usuwania zanieczyszczeń o różnej wielkości cząstek. Według klasyfikacji IUPAC pory w adsorbentach dzieli się na:

- a) submikropory o promieniach  $r < 0,8$  nm,
- b) mikropory o promieniach  $0,8 \text{ nm} < r < 2,0$  nm,
- c) mezopory o promieniach  $2,0 \text{ nm} < r < 50$  nm,
- d) makropory o promieniach  $r > 50$  nm.

Węgla aktywne o dużej objętości mikroporów charakteryzują się dużą powierzchnią właściwą i dużą skutecznością w usuwaniu małych cząsteczek np. fenoli. Węgla posiadające strukturę mikro- i makroporowatą (różnoporowate) mają mniejszą powierzchnię właściwą i adsorbują zarówno cząsteczki mniejsze jak i większe i charakteryzują się większą szybkością transportu tych zanieczyszczeń do wewnątrz adsorbenta.

Powierzchnia właściwa węgla aktywnych może wynosić od kilkuset do 2000 m<sup>2</sup>/g. W praktyce stosuje się jednak węgle o powierzchni właściwej mniejszej od 1200 m<sup>2</sup>/g. W zależności od wzajemnego położenia krystalitów (elementarnych kryształów) jedynie część tej powierzchni jest dostępna dla zanieczyszczeń. Wraz ze zwiększeniem powierzchni właściwej zwiększa się udział objętościowy mikroporów w sorbencie. Tak, więc węgle mikroporowate posiadające dużą powierzchnię właściwą nie są skuteczne do adsorpcji większych cząstek.

Następną istotną cechą węgla aktywnych jest charakter chemiczny ich powierzchni, który decyduje o rodzaju oddziaływań między adsorbentem a adsorbentem i wpływa na pojemność sorpcyjną adsorbentu. O charakterze tym decyduje ilość i rodzaj grup funkcyjnych znajdujących się na powierzchni sorbentu. Do najczęściej spotykanych grup należą tlenowe grupy funkcyjne: hydroksylowe, karbonylowe, karboksylowe. Wraz ze wzrostem stopnia utlenienia powierzchni węgla

aktywnego stwierdzono zmniejszenie jego zdolności sorpcyjnej wobec takich związków jak fenole, benzen, nitrobenzen itp.

Zdolność adsorpcyjną węgla aktywnych określają wartości wskaźników podawanych przez producentów. Najczęściej podawane wskaźniki to liczba metylenowa, liczba adsorpcji jodu oraz liczba fenolowa.

Liczba metylenowa - jest to objętość 0,12% roztworu wodnego błękitu metylenowego odbarwionego przez 0,2 g węgla aktywnego,

Liczba adsorpcji jodu - jest to ilość miligramów jodu zaadsorbowana przez 1g badanego węgla aktywnego z roztworu o stężeniu 0,2 mol/dm<sup>3</sup>.

Liczba fenolowa - jest to masa węgla aktywnego wyrażona w miligramach, potrzebna do obniżenia stężenia fenolu z 0,1 do 0,01 mg/dm<sup>3</sup> w 1 dm<sup>3</sup> roztworu.

Wysoki koszt węgla aktywnego jest istotną przeszkodą w jego wykorzystaniu w układach technologicznych odnowy wody. W celu obniżenia kosztów odnowy wody prowadzi się regenerację zużytego węgla aktywnego. Proces regeneracji adsorbentu polega na usunięciu z jego powierzchni substancji zaadsorbowanych, których obecność pogarsza jego właściwości adsorpcyjne, oraz na przywróceniu w jak największym stopniu poprzednich właściwości. Regeneracja węgla jest prostsza w przypadku, gdy adsorpcja miała charakter fizyczny. Adsorbat usuwa się z powierzchni węgla w wyniku dostarczenia ciepła lub przez stosowanie środków płuczających. Usuwanie adsorbentu odbywa się na drodze desorpcji gazem reaktywującym lub cieczą reaktywującą.

W praktyce stosowane są następujące metody regeneracji węgla aktywnych: termiczne, chemiczne (ekstrakcyjne i utleniania „na mokro”), metody gazowe, próżniowe, metody elektrochemiczne i elektryczne, metody biologiczne, z wykorzystaniem promieni rentgenowskich oraz metody mieszane. Najczęściej stosowaną metodą regeneracji węgla aktywnych jest działanie parą wodną o temperaturze 120°C lub mieszaniną pary wodnej i spalin o temperaturze 800°C. Zanieczyszczenia mogą być usuwane gorącymi gazami (azot, dwutlenek węgla, powietrze).

## **CEL I ZAKRES BADAŃ**

Celem ćwiczenia jest ocena skuteczności usuwania barwników ze ścieków przy użyciu węgla aktywnego o różnej strukturze porowatej.

## **APARATURA, SPRZĘT**

- a) Spektrofotometr,
- b) kuwety 1 cm,
- c) wstrząsarka laboratoryjna

- d) Błękit metylenowy,
- e) węgiel aktywny o różnej strukturze porowatej (pylisty, 1-4 i 4-8 mm),
- f) kolbki miarowe 10 ml,
- g) naczynia z korkami 100 ml,
- h) pipety

## **WYKONANIE ĆWICZENIA**

1. Przygotować roztwór podstawowy barwnika rozpuszczając 25 mg błękitu metylenowego w 500 cm<sup>3</sup> wody destylowanej.

2. Badanie skuteczności oczyszczania roztworu barwnika przez węgiel aktywny o różnej strukturze porowatej.

- Do naczynia z korkiem o pojemności 100 ml odważyć 0,1 g próbki węgla aktywnego z dokładnością do czterech miejsc po przecinku. Wykonać po dwa powtórzenia dla węgla o określonej strukturze.
- Dodać 50 cm<sup>3</sup> roztworu podstawowego barwnika. Zawartość naczynia wytrząsać na wytrząsarce, w warunkach dobrego mieszania, przez 60 minut.

Po zakończeniu wytrząsania mieszaninę przefiltrować przez filtr bibułowy i zmierzyć absorbancję roztworu przy długości fali 660 nm w kuwetach o grubości warstwy absorbującej 1 cm.

3. Przygotowanie roztworów wzorcowych barwnika

- Do 7 kolb miarowych o pojemności 10 cm<sup>3</sup> odmierzyć: 0,05; 0,1; 0,2; 0,4; 0,5; 0,8; 1,0; cm<sup>3</sup> roztworu podstawowego, uzupełnić wodą do kreski i dokładnie wymieszać.
- Obliczyć stężenia przygotowanych roztworów w mg/dm<sup>3</sup>
- Zmierzyć absorbancję  $A$  roztworów wzorcowych barwnika przy długości fali  $\lambda=660$  nm w kuwetach o grubości warstwy absorbującej 1 cm.

## **OPRACOWANIE WYNIKÓW I WNIOSKI**

Sprawozdanie powinno być przygotowane według wzoru i ma obejmować:

- Cel ćwiczenia
- Krótki opis przebiegu doświadczenia
- Tabelaryczne zestawienie wyników

- Graficznie przedstawienie zależności  $A = f(C)$  otrzymaną na podstawie pomiarów absorbancji roztworów wzorcowych.
- Wyznaczenie skuteczności adsorpcji z wykorzystaniem węgla aktywnego o różnej strukturze porowatej



- WZÓR sprawozdania -

Grupa .....

Data .....

.....

.....

(Imię i Nazwisko)

**Inżynieria Środowiska – wzór sprawozdania**  
**ZASTOSOWANIE SORPCJI NA WĘGLACH AKTYWNYCH**  
**W OCZYSZCZANIU WODY I ŚCIEKÓW**

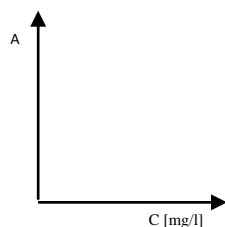
**Cel ćwiczenia:**

**Krótki opis przebiegu doświadczenia:**

**Wyniki:**

Tabela 1. Absorbancja roztworów wzorcowych barwnika

V roztworu podstawowego [ml]	0	0,05	0,1	0,2	0,4	0,5	0,8	1
Stężenie wzorca [mg/l]								
Absorbancja								



Rys. 1. Zależność absorbancji od stężenia barwnika w roztworach wzorcowych  $A=f(C)$

Tabela 2. Skuteczność usuwania z roztworu barwnika przez węgiel o różnej strukturze porowatej

Węgiel aktywny	Stężenia barwnika w roztworze podstawowym [mg/l]	Stężenia barwnika w roztworze po procesie sorpcji [mg/l]		Ilość barwnika w zaadsorbowanym procesie sorpcji [mg/l]		Efektywność adsorpcji [%]
		$x_i$	$x_{sr}$	$x_i$	$x_{sr}$	

**Wnioski:**