

**Andrzej ŚWIĄTKOWSKI¹, Grzegorz TRYKOWSKI²,
Maciej PAKUŁA³, Stanisław BINIAK², Stanisław POPIEL¹**

¹*Wydział Nowych Technologii i Chemii
Wojskowa Akademia Techniczna
Warszawa*

²*Wydział Chemii
Uniwersytet Mikołaja Kopernika
Toruń*

³*Wydział Mechaniczno-Elektryczny
Akademia Marynarki Wojennej w Gdyni*

BADANIA SKUTKÓW DZIAŁANIA OZONU ROZPU SZCZONEGO W WODZIE NA WĘGLE AKTYWNE

THE EFFECTS OF OZONE DISSOLVED IN WATER ON ACTIVATED CARBONS

Two commercial granulated activated carbons (from among those most often used in drinking water treatment) were selected for this study. The original carbons were carefully washed with distilled water (under controlled conductivity conditions) to remove the water-soluble components of ash. Each of the washed activated carbons was treated with ozone dissolved in water, and for comparison, separately with gaseous ozone and aq. hydrogen peroxide. The following procedures were applied to assess the effects of contact between the two carbons and the oxidising agents: thermogravimetric, alkalimetric, voltammetric and spectroscopic (FTIR) analysis for changes in surface chemistry, and low-temperature adsorption of nitrogen for possible changes in porous structure. A comprehensive assessment of the effects of ozone dissolved in water on activated carbons was carried out, and the differences in behaviour of the two carbons in contact with ozone were analysed.

1. Wprowadzenie

W Polsce coraz szerzej stosuje się w zakładach produkujących wodę pitną granulowane węgle aktywne (GAC) oraz ozonowanie [1,2]. Proces przebiega najefektywniej w warunkach przepływowych w technologii skojarzonej, tj. wstępne ozonowanie, koagula-

cja, filtracja pospieszna na złożu piaskowym, wtórne ozonowanie, oczyszczanie adsorpcyjne i końcowa dezynfekcja. Tego rodzaju ciąg technologiczny pracuje np. w ZPW Goczałkowice [3]. Problematyce tej poświęcono dużo uwagi w opracowaniach monograficznych [2,4,5].

W pracach badawczych rozważane są takie zagadnienia jak wpływ procesu ozonowania na skuteczność działania filtrów węglowych [6]. Do badanych szczegółowo problemów należy wpływ różnych czynników na rozkład ozonu w wodzie w kontakcie z granulowanym węglem aktywnym [7]. W wielu pracach [8-12] badane są skutki kontaktu powierzchni węgla z ozonem dla jej chemicznej budowy. Najczęściej na węgle aktywne oddziaływano ozonem gazowym w temperaturze podwyższonej lub pokojowej analizując następnie zmiany chemicznej budowy powierzchni węglowej polegające na chemicznym wiązaniu tlenu w postaci różnych grup funkcyjnych np. $-\text{COOH}$, $-\text{COO}-$, $-\text{OH}$, $=\text{CO}$. Do ich identyfikacji obok metod chemicznych (zobojętnianie zasad różnej mocy), stosowane są różne metody instrumentalne, np. spektroskopia w podczerwieni (FTIR), spektroskopia fotoelektronów wzbudzonych promieniowaniem rentgenowskim (XPS), temperaturowo programowana desorpcja (TPD) produktów termicznej destrukcji tlenowych związków powierzchniowych. Ostatnio [12] zastosowano oddziaływanie ozonem rozpuszczonym w wodzie na powierzchnię węglową w celu prześledzenia jego skutków w porównaniu z działaniem takimi utleniaczami jak kwas azotowy, nadtlenek wodoru, nadsiarczan amonu. Oceniano metodą XPS zmiany zawartości i proporcji różnych rodzajów tlenowych grup funkcyjnych.

Celem niniejszej pracy było zbadanie skutków kontaktu granulowanych węgla aktywnych z ozonem w wodzie oraz gazowym i dla porównania roztworem nadtlenu wodoru. Węgle poza odmywaniem wodą nie były poddawane żadnej obróbce (np. odpielaniu kwasami).

2. Materiały i metody badań

2.1. Materiały i ich przygotowanie

Do badań zastosowano dwa granulowane (ziarnowe) węgle aktywne: Filtrasorb 300 oraz Carbsorb 38 (oba Chemviron Carbon). Każdy z nich poddano odmywaniu wodą destylowaną w celu usunięcia rozpuszczalnych w wodzie składników popiołu, które mogą zakłócać lub uniemożliwiać zastosowanie niektórych metod badania węgla. Proces prowadzono kontrolując przewodnictwo elektryczne wody do ustalenia się jego wartości. Dla obu węgla stwierdzono obniżenie zawartości popiołu: z 8,05 do 7,85% mas. dla węgla Filtrasorb 300 i z 12,66 do 10,70% mas. dla węgla Carbsorb 38. Oba odmyte i wysuszone w temp. 110°C węgle aktywne podzielono na porcje i poddano następnie działaniu (w czasie 1,5 h) różnych czynników utleniających: ozonu rozpuszczonego w wodzie w temp. 20°C , ozonu gazowego w temp. 20°C , 15% roztworu nadtlenu wodoru (4 h). Stosowano generator ozonu OEM-15 firmy Ozone Advanced Systems (Szwecja) oraz szklany reaktor umożliwiający wytworzenie warstwy fluidalnej węgla aktywnego. Natężenie przepływu mieszaniny O_3/O_2 przez termostatowany reaktor było stałe i

wynosiło 1,5 dm³/min. Stężenie ozonu w wodzie wynosiło ok. 1,5 mg/dm³. Część każdego z węgla pozostawiono bez obróbki utleniającej (tylko odmywane). Otrzymane próbki oznaczono symbolami: węgle tylko odmywane F-WW i C-WW, węgle poddane działaniu ozonu w wodzie F-Oz-W i C-Oz-W, węgle poddane działaniu ozonu gazowego F-Oz-G i C-Oz-G, węgle utleniane nadtlenkiem wodoru F-HP i C-HP. Litera F oznacza próbki węgla Filtrasorb 300, a C oznacza Carbsorb 38.

2.2. Zastosowane metody badawcze

Dla wszystkich otrzymanych próbek obu węgla aktywnych odmywanych wodą oraz utlenianych przeprowadzono badania zmian właściwości chemicznych powierzchni. Ilość związanego chemicznie z powierzchnią węglową tlenu określano pośrednio stosując metodę termogravimetryczną. Pomiarzy przeprowadzono wykorzystując aparat Universal V3.0G TA Instruments. Z zarejestrowanych krzywych TG wyznaczono względne ubytki masy próbek węgla podczas wygrzewania w atmosferze obojętnej w zakresie temperatur 120-350°C. Drugą zastosowaną metodą było zobojętnianie NaOH (w roztworze wodnym o stężeniu 0,1 mol/dm³).

Rodzaj tlenowych struktur powierzchniowych (zmiany spowodowane przez działanie czynników utleniających) analizowano stosując spektroskopię fourierowską w podczerwieni. Widma FTIR próbek badanych węgla aktywnych zarejestrowano z użyciem spektrometru Perkin-Elmer FTIR Spectrum 2000. Próbki węgla ucierano z KBr (w proporcji 1:300) w moździerzu agatowym, odgazowywano w próżni i formowano z nich w prasie hydraulicznej tabletki. Widma rejestrowano w zakresie 4000 do 500 cm⁻¹.

Przeprowadzono również badania właściwości elektrochemicznych próbek węgla stosując je jako elektrody proszkowe w pomiarach cyklowoltamperometrycznych [13]. Krzywe CV rejestrowano w odtlenionych roztworach Na₂SO₄ o stężeniu 0,1 mol/dm³. Pomiarzy przeprowadzono korzystając z analizatora elektrochemicznego AUTOLAB (Eco Chemie) wyposażonego w potencjostat PGSTAT 10 i oprogramowanie GPES 4.9. Stosowano system trójelektrodowy z węglową proszkową elektrodą roboczą (100 mg próbki węgla), platynową przeciw elektrodą i nasyconą elektrodą kalomelową (NEK) jako elektrodą odniesienia. W pierwszej kolejności określano wartości potencjału stacjonarnego (E_{st}) proszkowej elektrody węglowej. Następnie rejestrowano cykliczne krzywe woltamperometryczne (CV). Szybkość przemiatania potencjałem wynosiła $v = 5$ mV/s. Wyznaczano potencjał wydzielania wodoru. Pojemność podwójnej warstwy elektrycznej obliczano dla potencjału polaryzacji równego 0 V.

W celu określenia ewentualnych zmian struktury porowatej dla wszystkich próbek węglowych wyznaczono izotermy adsorpcji azotu w temp. -196°C (77,4 K) korzystając z aparatu ASAP 2010 Micromeritics i na ich podstawie obliczono powierzchnię właściwą S_{BET} .

3. Wyniki i ich omówienie

Wyniki przeprowadzonych badań zebrane są w tabeli 1 dla preparatów węgla Filtrasorb 300 i w tabeli 2 dla węgla Carbsorb 38.

Tab. 1. Parametry fizykochemiczne otrzymane dla węgla aktywnego Filtrasorb 300

Tab. 1. Physicochemical parameters obtained for activated carbon Filtrasorb 300

Preparat węgla aktywnego	Ubytek masy (120-350°C) [%]	Zużycie NaOH [mmol/g]	E _{st} [V]	E _{H₂} [V]	C _{dl} [F/g]	S _{BET} [m ² /g]
F-WW	0,80	0,07	+0,17	-1,22	1,1	865
F-Oz-W	0,58	0,09	+0,17	-1,58	1,4	895
F-Oz-G	2,03	0,58	+0,23	-1,10	1,6	930
F-HP	0,72	0,18	+0,14	-1,42	1,2	900

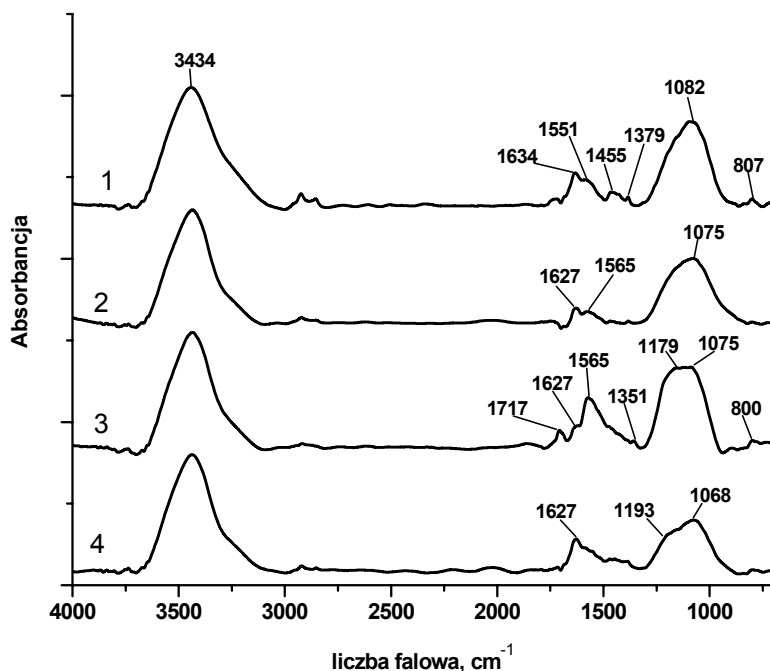
Tab. 2. Parametry fizykochemiczne otrzymane dla węgla aktywnego Carbsorb 38

Tab. 2. Physicochemical parameters obtained for activated carbon Carbsorb 38

Preparat węgla aktywnego	Ubytek masy (120-350°C) [%]	Zużycie NaOH [mmol/g]	E _{st} [V]	E _{H₂} [V]	C _{dl} [F/g]	S _{BET} [m ² /g]
C-WW	1,37	0,08	+0,14	-1,26	2,0	995
C-Oz-W	1,02	0,11	+0,18	-1,18	1,7	955
C-Oz-G	2,45	0,56	+0,20	-1,15	2,0	965
C-HP	1,37	0,19	+0,17	-1,24	2,1	970

Zastosowane metody badawcze mające na celu ilościowe określenie zmian w chemicznej budowie powierzchni węgla mają charakter pośredni tzn. ubytek masy podczas ogrzewania w wybranych zakresie temperatur informuje o ilości tlenowych grup funkcyjnych ulegających termicznej destrukcji z wydzieleniem produktów gazowych (głównie CO₂), a zobojętnianie NaOH informuje o zawartości grup kwasowych o określonym zakresie kwasowości pK_a. Zastosowanie innych metod byłoby trudne ze względu na zawartą dość dużą ilość substancji mineralnych w obu węglach mimo odmywania wodą – 7,85% i 10,80% odpowiednio dla węgla Filtrasorb 300 i Carbsorb 38. Wyniki zebrane w tabelach 1 i 2 wskazują, że największy przyrost tlenowych powierzchniowych grup funkcyjnych powoduje oddziaływanie gazowego ozonu na powierzchnie obu badanych węgla. Świadczy o tym zarówno wzrost ubytku masy (2-2,5-krotny) jak i ilości zobojętnionego NaOH (wzrost 7-8-krotny). W przypadku ozonu rozpuszczonego w wodzie zmiany są bardzo małe (w granicach błędu doświadczalnego), a w przypadku roztworu nadtlenu wodoru większa jest tylko ilość zobojętnianego NaOH (ok. 2-krotnie). Porównując wyniki dla obu węgla można stwierdzić, że dla próbek węgla Carbsorb 38 ubytki masy są o ok. 1,5-razy większe niż dla próbek węgla Filtrasorb 300. Ilości zobojętnionego NaOH dla odpowiadających sobie próbek obu tych węgla praktycznie się różnią. Przyczyną tych obserwacji może być różnica w rodzaju grup tlenowych rozkładających się w rozpatrywanym zakresie temperatur i zobojętnianych przez NaOH.

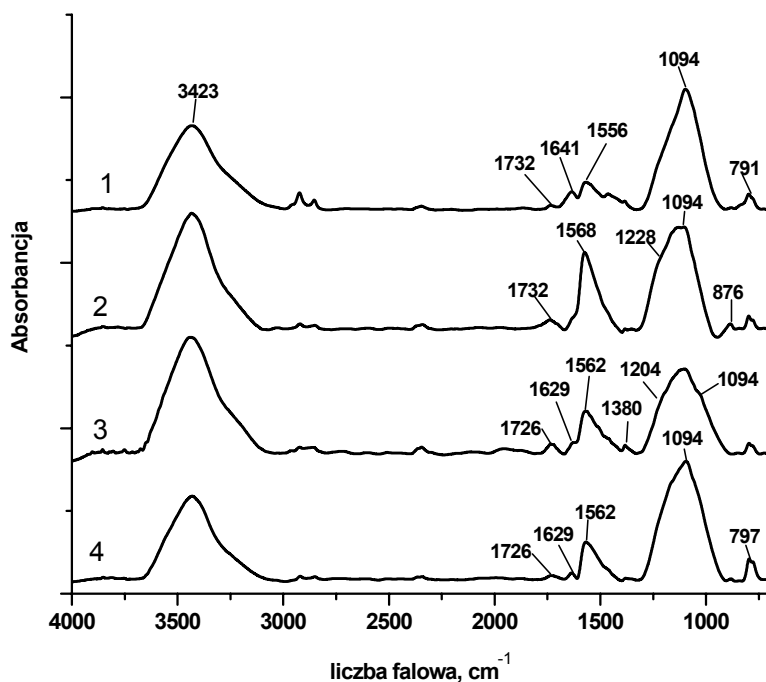
Szczegółowych informacji o zmianach rodzajów tlenowych powierzchniowych grup funkcyjnych dostarczają wyniki badań spektroskopowych w podczerwieni. Zarejestrowane widma FTIR przedstawione są na rysunku 1 dla preparatów węgla Filtrasorb 300 i na rysunku 2 dla węgla Carbsorb 38.



Rys.1. Widma FTIR modyfikowanych preparatów węgla aktywnego Filtrasorb 300: 1 – myty wodą; 2 – po działaniu ozonem w wodzie (20°C; 1,5 h); 3 – po działaniu ozonem gazowym (20°C; 1,5 h); 4 – po działaniu 15% nadtlenkiem wodoru (20°C; 4 h)

Fig. 1. FTIR spectra of modified samples of activated carbon Filtrasorb 300: 1 - water washed, 2 – after action of ozone in water (20oC; 1.5 h); 3 - after action of gaseous ozone (20oC; 1.5 h); 4 – after action of 15% aqueous solution of hydrogen peroxide (20oC; 4 h)

Zmiany spektralne spowodowane utleniającym działaniem zastosowanych mediów wskazują na różne zachowanie się badanych rodzajów węgla aktywnego. Dla węgla Filtrasorb 300 działanie gazowego ozonu powoduje wyraźne zmiany chemicznej struktury powierzchni i pojawienie się (lub wyraźny wzrost względnego natężenia) pasm



Rys.2. Widma FTIR modyfikowanych preparatów węgla aktywnego Carbsorb 38: 1 – myty wodą; 2 – po działaniu ozonem w wodzie (20°C; 1,5 h); 3 – po działaniu ozonem gazowym (20°C; 1,5 h); 4 – po działaniu 15% nadtlakiem wodoru (20°C; 4 h)

Fig. 2. FTIR spectra of modified samples of activated carbon Carbsorb 38: 1 - water washed, 2 – after action of ozone in water (20°C; 1.5 h); 3 - after action of gaseous ozone (20°C; 1.5 h); 4 - after action of 15% aqueous solution of hydrogen peroxide (20°C; 4 h)

absorpcyjnych typowych dla grup karbonylowych (ok. 1710 cm^{-1}) oraz eterowych (tleno wbudowanego w sieć węglową - ok. 1080 cm^{-1}). Wzrost względnego natężenia pasma 1580 cm^{-1} wskazuje na pojawienie się znaczących ilości sprzężonych powierzchniowych struktur karbonylo-enolowych (lub typu chinon-hydrochinon). Działanie ozonu w roztworze wodnym podobnie jak i nadtlenu wodoru zmienia nieznacznie widmo w zakresach charakterystycznych dla tlenków powierzchniowych. Świadczyć to może o odporności powierzchni węgla na utlenianie tego typu mediami i/lub intensywny katalityczny rozkład utleniacza na powierzchni.

Dla węgla Carbsorb 38 obserwowane zmiany spektralne po działaniu ozonem w wodzie – wyraźny wzrost względnego natężenia pasm ugrupowań tlenkowych na powierzchni węgla jest znaczący i wskazuje na silne utlenienie powierzchni z utworzeniem zarówno połączeń karbonylowych (pasma powyżej 1710 cm^{-1}), sprzężonych struktur

karbonylo-enolowych (lub chinon-hydrochinon) – pasmo 1580 cm^{-1} ; oraz tlenków typu C-O-C (eter, epoksyd, itp.)- pokrywające się pasma w zakresie $1200\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$. Działanie gazowym ozonem oraz roztworem nadtlenu wodoru powoduje daleko mniejsze zmiany spektralne.

Wyniki badań voltamperometrycznych dość dobrze korelują z wynikami innych badań. Zmiany potencjału stacjonarnego oraz potencjału wydzielania wodoru zmieniają się równoległe ze zmianami takich parametrów jak ubytek masy podczas ogrzewania podczas pomiarów termogravimetrycznych czy ilość zobojętnionego NaOH (tabela 1 i 2). Potencjał stacjonarny rośnie z ich wzrostem, a potencjał wydzielania wodoru maleje.

Pojemność podwójnej warstwy elektrycznej jest natomiast proporcjonalna do pola powierzchni właściwej badanych węgli, rośnie z jej wzrostem. Pewne niezgodności wynikają m.in. z dokładności pomiarów, np. powierzchnia właściwa określana jest z dokładnością $\pm 15\text{ m}^2/\text{g}$.

4. Podsumowanie i wnioski

Badane węgle aktywne poddane działaniu ozonu rozpuszczonego w wodzie oraz dla porównania ozonu gazowego i roztworu nadtlenu wodoru zachowały się podobnie w stosunku do tych trzech procedur. Największy efekt obserwowano w przypadku działania ozonem gazowym. W przypadku utleniaczy w roztworze wodnym (O_3 i H_2O_2) nie obserwowano przyrostu ubytku masy węgla podczas wygrzewania, ani ilości zobojętnionego NaOH. Wyniki badań voltamperometrycznych potwierdzały te spostrzeżenia. Jedynie widma FTIR wykazywały zmiany w budowie tlenowych związków powierzchniowych. Zmiany powierzchni właściwej nie były zbyt duże (największa dla węgla Filtrasorb 300 wynosiła 7,5%, a dla węgla Carbsorb 38 zaledwie 4%). A trzeba brać pod uwagę dokładność obliczenia S_{BET} z wyznaczonych izoterm adsorpcji azotu $\pm 15\text{ m}^2/\text{g}$. Oprócz podobieństw w zachowaniu się badanych węgli aktywnych wyraźnie widać także różnice. Dotyczy to wyższych wartości dla węgla Carbsorb 38: ubytku masy oraz pojemności podwójnej warstwy elektrycznej i powierzchni właściwej (w przypadku tych dwóch ostatnich parametrów także odwrotny kierunek zmian dla obu węgli). Pozostałe parametry tzn. ilość zobojętnionego NaOH, potencjał stacjonarny oraz potencjał wydzielania wodoru mają podobne wartości dla obu węgli. Obserwowane różnice w przypadku obu badanych węgli mogą wynikać z wielu powodów m.in. różnego surowca stosowanego do produkcji tych węgli, różnic w parametrach procesu produkcyjnego (podczas karbonizacji i aktywacji). Wynikają z tego różnice w budowie krystalicznej i porowatej węgli aktywnych oraz w chemii powierzchni. Duże różnice dotyczą też zawartości popiołu (np. 8,05 i 12,66% w badanych węglach) oraz jego wymywalności (odpowiednio ubytek 0,2 i 1,96%). Popiół może odgrywać rolę w katalitycznym rozkładzie O_3 i H_2O_2 . Uzyskane dla odmywanych wodą węgli aktywnych wyniki badań mogą być wykorzystywane do oceny ich zachowania się w układach rzeczywistych. Nie byłoby to możliwe w przypadku pełnej demineralizacji węgla np. kwasami fluorowodorowym i solnym przed badaniami.

Praca była częściowo finansowana ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego (projekt badawczy nr N N205 1993 33)

Bibliografia

- [1] Dębowski, Z., Lach, J. Krajowe stacje uzdatniania wód powierzchniowych stosujące węgle aktywne. Mat. konf. „*Węgiel aktywny w ochronie środowiska i przemyśle*”, Częstochowa-Ustroń, Wyd. Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2004, 207-212
- [2] Biń, A.K. Wykorzystanie ozonu w uzdatnianiu wody, w *Zastosowanie ozonu*, [red. Perkowski, J., Zarzycki, R.]. PAN Oddział w Łodzi, Komisja Ochrony Środowiska, Łódź 2005
- [3] Zimoch, I., Szostak, A. Ocena pracy filtrów węglowych eksploatowanych w Zakładzie Produkcji Wody Goczałkowice. Mat. konf. „*Węgiel aktywny w ochronie środowiska i przemyśle*”, Częstochowa-Białowieża, Wyd. Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2006, 247-258
- [4] Kowal, A.L., Świdzka-Bróż, M. Oczyszczanie wody. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa-Wrocław 1997.
- [5] Uzdatnianie wody. Procesy chemiczne i biologiczne, [red Nawrocki, J., Biłozor, S.]. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa-Poznań 2000.
- [6] Balcerzak, W., Kułakowski, P., Łuszczak, K. Wpływ procesu ozonowania na skuteczność działania filtrów węglowych. *Ochrona środowiska*, 2005, nr 3, 57-60
- [7] Alvarez, P.M., Garcia-Araya, J.F., Beltran, F.J., Giraldez, I., Jaramillo, J., Gomez-Serrano, V. The influence of various factors on aqueous ozone decomposition by granular activated carbons and the development of a mechanistic approach. *Carbon*, 2006, 44, (14), 3102-3112
- [8] Mawhinney, D.B., Jates Jr., J.T. FTIR study of the oxidation of amorphous carbon by ozone at 300 K – Direct COOH formation. *Carbon*, 2001, 39, 1167-1173
- [9] Valdes, H., Sanchez-Polo, M., Rivera-Utrilla, J., Zaror, C.A. Effect of ozone treatment on surface properties of activated carbon. *Langmuir*, 2002, 18 (6), 2111-2116
- [10] Rivera-Utrilla, J., Sanchez-Polo, M. The role of dispersive and electrostatic interactions in the aqueous phase adsorption of naphthalenesulphonic acids on ozonotreated activated carbons. *Carbon*, 2002, 40 (14), 2685-2691
- [11] Rivera-Utrilla, J., Sanchez-Polo, M. Adsorption of Cr(III) on ozonised activated carbon. Importance of $C\pi$ -cation interactions, *Water Research*, 2003, 37, 3335-3340
- [12] Langley, L.A., Fairbrother, D.H. Effect of wet chemical treatments on the distribution of surface oxides on carbonaceous materials. *Carbon*, 2007, 45 (1), 47-54
- [13] Biniak, S., Świątkowski, A., Pakuła, M. Electrochemical Studies of Phenomena at Active Carbon – Electrolyte Solution Interfaces, in *Chemistry and Physics of Carbon*, Ed. by Radovic, L.R., Vol. 27, 125-225, Marcel Dekker, Inc., New York – Basel, 2001