

Alicja PUSZKAREWICZ, Jadwiga KALETA,
Dorota PAPCIAK

Zakład Oczyszczania i Ochrony Wód
Politechnika Rzeszowska

ANALIZA ADSORPCJI JONÓW CHROMIANOWYCH(VI) NA WĘGLACH AKTYWNYCH

ANALYSIS OF CHROMIUM (VI) IONS ADSORPTION ONTO ACTIVATED CARBONS

The paper presents the research of adsorptive properties of activated carbons to chromium ions removal from water solution. Different types of carbon were investigated: WD-ekstra (WDA), WD-ekstra modified by hydrochloric acid WD(HCl) and nitrogen acid WD(HNO₃). The adsorption kinetics, influence reaction, temperature and kind of carbon were determined using static methods. The adsorption of chromium (VI) onto all activated carbons was most efficiency at pH 2. The time of adsorption balance for carbon WD(HCl) was 150 min. and for carbon WDA 270 min. The influence of carbon modification and temperature on the effectiveness of adsorption of hexavalent chromium was determined on the basis of Freundlich adsorption isotherm. The research showed that the adsorption capacity of Cr(VI) increased with increasing temperature of solution. Most efficiency adsorbent in static conditions was found WD-ekstra modified by HCl. When applied in dynamic conditions as filtration bed ($v = 2$ m/h, time of contact $T_k = 7$ min, initial concentration $C_0 = 1$ mg/dm³), it removed chromium compounds from water very effectively. the adsorption capacity of the bed, determined in the bed breakthrough point, reached $P_p = 2,25$ mg/g. On the basis of executed research, chromium ions were successfully eliminated onto modified carbon WD(HCl) that makes capabilities of employment of it in systems purification of water.

1. Wprowadzenie

Chrom (VI) jest uznawany za biodostępny pierwiastek z uwagi na swoją dobrą rozpuszczalność w wodzie, silne właściwości utleniające oraz przenikalność przez błony komórkowe. Niestety, związki chromu (VI) powodują efekty toksyczne, mutagenne i kancerogenne dla poszczególnych organizmów [4]. Coraz częściej obserwuje się kilkakrotne przekroczenie dopuszczalnego ich stężenia w wodach powierzchniowych, dlatego też sprawą niezwykle ważną stało się poszukiwanie skutecznych i ekonomicznych metod ich usuwania.

Jedną z efektywniejszych i coraz częściej wprowadzanych jest sorpcja [3, 14]. Dodatkową zaletą tej metody jest możliwość spalania sorbenta (z dodatkiem alkaliów) i dalszego przerobu zaadsorbowanego chromu [8]. Proces ten w określonym układzie (przepływowym lub nieprzepływowym) trwa do momentu ustalenia się równowagi dynamicznej stężenia adsorbentu pozostającego w roztworze i znajdującego się na wewnętrznej powierzchni adsorbentu (stężenie równowagowe). Czas osiągnięcia stanu równowagi zależy m. in. od wielkości cząsteczek adsorbentu i jego podatności na proces sorpcji. W stanie równowagi dynamicznej istnieje określony rozdział adsorbentu między roztworem a adsorbentem. Rozdział ten opisuje się za pomocą izoterm adsorpcji, przedstawiających zależność między ilością substancji zaadsorbowanej przez jednostkę masy adsorbentu, a stężeniem równowagowym adsorbentu w stałej temperaturze [15]. Wśród izoterm adsorpcji szczególnie przydatne do matematycznego opisu adsorpcji z rozcieńczonych roztworów wodnych są równania Freundlicha i Langmuira. Równanie Freundlicha ze względu na prostą budowę, łatwość rozwiązania matematycznego oraz wystarczającą dokładność w opisie wyników eksperymentalnych jest powszechnie stosowane, zwłaszcza w odniesieniu do naturalnych roztworów wodnych [5].

W procesie sorpcji najważniejszym elementem jest stosowany sorbent [2,7,11,12]. Najbardziej popularnym i skutecznym sorbentem do usuwania metali ciężkich (w tym chromu Cr^{6+}) jest węgiel aktywny [13]. Podstawową przyczyną stosowania węgla kopalnych, jako surowców do otrzymywania adsorbentów, jest dość łatwe powstawanie w nich rozwiniętej struktury porowatej. W celu otrzymania węgla aktywnych o szerokim rozkładzie objętości porów w funkcji ich promienia, zaleca się stosować węgle o małym stopniu metamorfizmu i dużej zawartości części lotnych (9). Węgłe do adsorpcji z roztworów uzyskuje się głównie z torfu, drewna, węgla brunatnych i z węgla kamiennego. Podstawowe operacje technologiczne stosowane w celu otrzymania węgla aktywnych to karbonizacja i aktywacja. Niektóre gatunki węgla aktywnych, dodatkowo po procesie aktywacji, poddaje się różnym operacjom uszlachetniającym, modyfikacyjnym bądź nanosi się na jego powierzchnię katalizatory (6).

W niniejszej pracy przedstawiono badania nad przydatnością węgla aktywnego WDEKTRA, jako adsorbentu do usuwania jonów chromianowych z wody oraz określono wpływ modyfikacji jego powierzchni na efektywność adsorpcji chromu (VI).

2. Materiały i metodyka badań

Badania prowadzono na modelowym roztworze wodnym. Sporządzono go na bazie wody wodociągowej, o odczynie: 7,0 - 7,2 pH, do której dodawano związki chromu (Cr^{6+}) w postaci dwuchromianu potasu $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Stężenie początkowe chromu w wodzie wynosiło:

- w warunkach statycznych od $C_0 = 1 \div 500 \text{ mg/dm}^3$,
- w warunkach dynamicznych $C_0 = 1 \text{ mg/dm}^3$.

2.1. Materiał do badań

Do badań laboratoryjnych użyto trzy rodzaje węgla aktywnego:

Węgiel aktywny WD - ekstra – który w dalszej części pracy nazywany będzie WDA

Węgiel aktywny WD - ekstra modyfikowany kwasem solnym (HCl), w dalszej części nazywany WD(HCl)

Węgiel aktywny WD - ekstra modyfikowany kwasem azotowym HNO₃ – oznaczony jako - WD(HNO₃).

Węgiel wyprodukowano w zakładzie produkcyjnym w Hajnówce. Tabela 1 przedstawia charakterystykę zastosowanego węgla aktywnego.

Tab. 1. Charakterystyka węgla aktywnego WD – ekstra

Tab. 1. Characteristic of activated carbons WD – ekstra

Wskaźnik	wartość
Gęstość nasypowa, [g/l]	390÷415
Uziarnienie, [mm]	1÷1,5
Powierzchnia właściwa, [m ² /g]	950÷1050
Sumar. objętość porów, [cm ³ /g]	0,85÷0,95
Adsorpcja jodu, [mg/g]	900÷1000
Zdolność dechloracji, [cm]	4÷5
Wytrzymałość mechaniczna [%]	90

Modyfikacja węgla aktywnego kwasem solnym HCl

Węgiel **WD - ekstra** wyszlamowano, wysuszono, a następnie zalano kwasem solnym (1:1) na 24 godziny. Kolejnym krokiem było płukanie wodą destylowaną do momentu, aż zawartość chlorków w wodzie wyniosła mniej niż 10 mg/dm³. Po wypłukaniu węgiel suszono w temperaturze 105 °C przez 12 godzin. Operację tą powtórzono 3-krotnie.

Modyfikacja węgla aktywnego kwasem azotowym HNO₃

Modyfikacja węgla aktywnego **WD - ekstra** kwasem azotowym polegała na wyszlamowaniu, wysuszeniu, a następnie zalaniu kwasem azotowym HNO₃ (1:1) i doprowadzeniu do wrzenia. Ogrzewanie prowadzono pod chłodnicą zwrotną. Następnie przesącz wylano a próbkę węgla aktywnego ponownie zalano kwasem.

Operację tą powtórzono 3-krotnie. Otrzymaną próbkę przemyto wodą destylowaną aż do osiągnięcia pH 6,5. Następnie wysuszono w temperaturze 105 °C.

2.2. Testy w warunkach statycznych

W celu określenia optymalnych warunków prowadzenia procesu sorpcji i wpływu modyfikacji węgla na sorpcję jonów chromianowych, praca badawcza realizowana w naczyniach o zawartości adsorbentu $0,5 \text{ dm}^3$, dla $C_0 = 10 \text{ mg/dm}^3$, dawki węgla 1 g/dm^3 i przebiegała według następujących etapów:

- określenie wpływu odczynu roztworu i modyfikacji węgla na sorpcję chromu (odczyn od 2 – 10 pH),
- określenie kinetyki sorpcji jonów chromianowych (dla czasów adsorpcji od 0,25 – 12 h),
- sporządzenie izoterm adsorpcji Freundlicha dla testowanych węgli w trzech różnych temperaturach 15°C , 40°C oraz 65°C (dla $C_0 = 1 - 500 \text{ mg/dm}^3$ i dawki węgla 1 g/dm^3).

Izoterma Freundlicha w formie wykładniczej ($y/m = K \cdot C^{1/n}$) jest mało czytelna, dlatego też przedstawiono ją w formie liniowej i na jej podstawie wyznaczono stałe K i n .

Równanie Freundlicha po zlogarytmowaniu przyjmuje postać:

$$\log y/m = \log K + 1/n \log C \quad (1)$$

gdzie :

y – ilość substancji zaadsorbowanej [mg]

m – masa adsorbenta [g]

C – stężenie równowagowe [mg/dm^3]

K, n – stałe izoterm

2.3. Testy w warunkach przepływowych

Badania prowadzono na filtrach laboratoryjnych o średnicy $0,018 \text{ m}$, wypełnionych testowanymi węglami, z przepływem grawitacyjnym z góry do dołu i prędkością filtracji 2 m/h . Masa węgla aktywnego wypełniająca filtr wynosiła 40 g .

Pojemność sorpcyjną w punkcie przebiecia złoża (wzrostu stężenia chromu w wycieku) wyznaczano z zależności:

$$P = V \cdot (C_0 - C_k)/M \quad (2)$$

P – pojemność sorpcyjna złoża (mg/kg)

V – objętość uzdatnionej wody (dm^3)

C_0, C_k – stężenie początkowe i końcowe związków chromu (mg/dm^3),

M – masa złoża (kg)

Oznaczenie kontrolne związków chromu (Cr^{6+}) w wodzie uzdatnionej wykonywano po każdorazowym przefiltrowaniu 5 litrów wody.

Stężenie chromu (VI) w wodzie oznaczono (wg Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 17-th ed. (1989)), metodą spektrofotometryczną.

3. Wyniki i omówienie

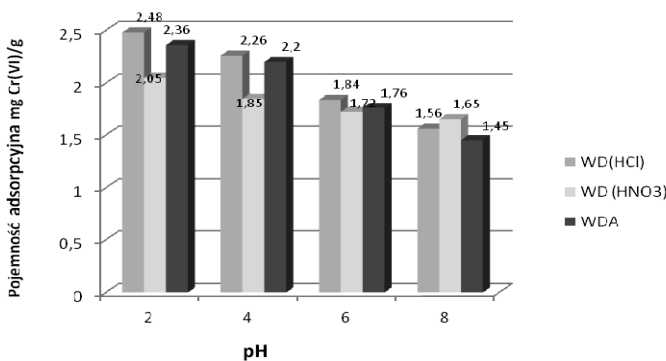
3.1. Wpływ pH

Wpływ odczynu roztworu na adsorpcję chromu (VI) przedstawiono na rys. 1. Dla węgla WD(HNO₃) adsorpcja nieznacznie malała wraz ze wzrostem pH roztworu. Dla węgla WDA i WD(HCl) wpływ odczynu na pojemność adsorpcyjną chromu był większy i zdecydowanie korzystniejszy przy niższych pH.

Aby adsorpcja przebiegała z dużą intensywnością ładunek powierzchniowy adsorbentu i potencjał elektryczny adsorbentu powinny być przeciwne. Dla wielu ciał stałych, jonami potencjałotwórczymi są jony H⁺ i OH⁻, z czego wynika, że na potencjał powierzchni można wpływać przez zmianę pH roztworu, w którym znajduje się dane ciało stałe. W przypadku bardzo silnej adsorpcji jonów potencjałotwórczych na powierzchni ciała stałego (szczególnie dot. to tlenków) może się zdarzyć, że ładunek warstwy adsorpcyjnej zmieni swój znak. Oznacza to, że powierzchnia ciała stałego, z którą warstwa adsorpcyjna jest ściśle związana również zmieni znak. W związku z tym, w zależności od pH roztworu, w którym znajduje się adsorbent, będzie on przyjmował dodatni lub ujemny ładunek elektryczny powierzchni [10, 15].

W zakresie odczynu obojętnego, z natury amfoteryczny charakter powierzchni węgla aktywnych, posiada ładunek powierzchniowy dodatni. Przy wyższych pH roztworu, ujemne jony chromianowe zmniejszają znacznie swoje powinowactwo do węgla, gdyż na powierzchni ziarna i wewnątrz porów węgla może tworzyć się ujemny ładunek powierzchniowy [18].

Dla testowanych węgla wzrost pojemności adsorpcyjnej dla pH poniżej 6 był na tyle znaczący, że w dalszych badaniach wprowadzono korektę odczynu wody. Dalsze badania prowadzono przy pH = 2.



Rys. 1. Wpływ pH na adsorpcję chromu (VI)

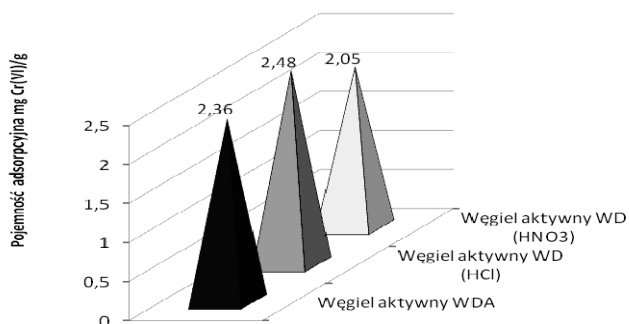
Fig. 1. Effect of pH on the adsorption of chromium (VI)

3.2. Wpływ modyfikacji na adsorpcję

Celem modyfikacji chemicznej węgla WDA było polepszenie jego właściwości sorpcyjnych, ponieważ modyfikacja powierzchni węgla zmienia w sposób kontrolowany ich własności strukturalne i przypowierzchniowe [16]. Węgłe aktywne ze względu na wysoce nieuporządkowaną strukturę krystaliczną oraz dużą powierzchnię właściwą, łatwo ulegają chemicznej modyfikacji m.in. w wyniku działania kwasami nieorganicznymi. Testowany węgiel poddano działaniu kwasem solnym (HCl) i azotowym (HNO₃). Zastosowanie kwasu solnego spowodowało wzrost pojemności adsorpcyjnej ok. 5%, natomiast zastosowanie gorącego kwasu azotowego (V) zmniejszyło tę pojemność o ok. 13% (rys.2).

Pozytywny wpływ kwasu solnego (jako modyfikatora) na adsorpcyjne właściwości węgla, spowodowany był jego działaniem na domieszki nieorganiczne zawarte w węglu WD - ekstra. Stosowanie kwasu solnego spowodowało odpopielenie węgla handlowego, a tym samym zwiększyło powierzchnię właściwą mezoporów w węglu.

Działanie kwasu azotowego nie skutkowało zwiększeniem pojemności adsorpcyjnej, najprawdopodobniej z uwagi na jego silne właściwości utleniające. Częściowe utlenienie węgla przez tak silny utleniacz mogło przyczynić się do spadku powierzchni właściwej, poprzez zniszczenie struktury porów. Ponadto, działanie takim utleniaczem, powoduje zmianę chemicznego charakteru powierzchni węgla [16]. Modyfikacja powierzchni węgla aktywnych poprzez utlenianie powoduje wzrost stężenia powierzchniowego chemisorbowanego tlenu, a tym samym wzrost polarności i hydrofilności powierzchni. Sugeruje to obecność na powierzchni utlenionego węgla różnych grup funkcyjnych np. fenolowych, karboksylowych, aldehydowych. Może to powodować zmianę ładunku powierzchniowego ziarn węgla z dodatniego na ujemny i osłabić powinowactwo jonów chromianowych do adsorbentu [17]



Rys. 2. Wpływ rodzaju węgla na pojemność adsorpcyjną Cr(VI)

Fig. 2. Effect of carbon kind on the adsorption capacity of Cr(VI)

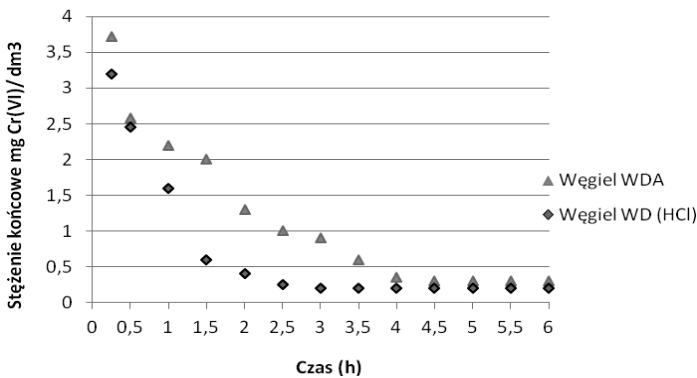
Z uwagi na niekorzystny wpływ modyfikacji węgla kwasem azotowym, do dalszych badań użyto węgla aktywnego WDA i modyfikowanego WD(HCl).

3.3. Kinetyka adsorpcji

Nasylenie adsorbentem każdej cząstki adsorbentu zależy od szybkości dyfuzji cząstek pochłanianych do wnętrza granulki. Kinetyka adsorpcji stwarza możliwość określenia zależności szybkości adsorpcji od właściwości adsorbentu i od warunków samego procesu adsorpcji. Kinetyka adsorpcji zależy zatem od rodzaju adsorbentu, sposobu jego modyfikacji i rodzaju usuwanego związku, a osiągnany stan równowagi adsorpcyjnej wyraża się zależnością opisującą zmianę ilości zaadsorbowanej substancji w czasie.

Zależność stężenia końcowego adsorbentu, dla węgla WDA i WD(HCl), od czasu adsorpcji opisuje rys. 3.

Z uzyskanych wyników badań, można wnioskować, że czas adsorpcji miał istotny wpływ na skuteczność usuwania chromu (VI) przez konkretny węgiel. W ciągu pierwszych 15 min. stopień usunięcia chromu był największy i dla obu węgli oscylował w przedziale 60 – 70%. Maksymalna redukcja jonów chromianowych, w odniesieniu do WDA nastąpiła po 270 minutach (4,5 godz.). Dla węgla WD(HCl) czas równowagi adsorpcyjnej był znacznie krótszy i wyniósł 150 min. (2,5 godz.). Potem nastąpiła stabilizacja i do dalszych badań (wyznaczenie izoterm) przyjęto czasy retencji 2,5 i 4,5 h.



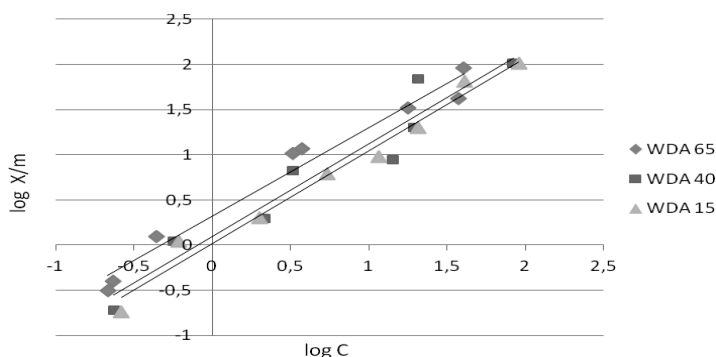
Rys. 3. Stężenie końcowe chromu Cr(VI) przy pH 2

Fig. 3. Final concentration of chromium Cr(VI) at pH 2

3.4. Izoterm adsorpcji

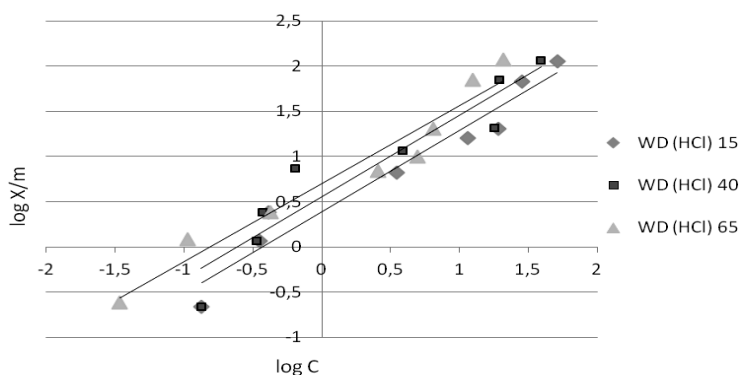
Proces adsorpcji scharakteryzowano w oparciu o izotermę adsorpcji Freundlicha wyznaczone w temp. 15, 40 i 65 °C, przy pH 2, dla obu adsorbentów. Izotermę adsorpcji fenolu dla testowanych węgli przedstawia rys. 4 i 5.

W tabeli 2 i 3 zamieszczono stałe izoterm K, n i stopień dopasowania (współczynnik determinacji R²) do warunków eksperymentalnych.



Rys. 4. Izotermy adsorpcji Cr (VI) dla WDA przy temp. 15,40,65 [°C]

Fig. 4. Adsorption isotherms of Cr(VI) for WDA at temp. 15,40,65 [°C]



Rys. 5. Izotermy adsorpcji Cr(VI) dla WD(HCl) przy temp. 15,40,65 [°C]

Fig. 5. Adsorption isotherms of Cr(VI) for WD(HCl) at temp. 15,40,65 [°C]

Analizując izotermy można stwierdzić, że dopasowanie modelu matematycznego Freundlicha do wartości eksperymentalnych było bardzo dobre dla obu węgli, niezależnie od temperatury roztworu, o czym świadczą wysokie współczynniki korelacji R^2 (powyżej 0,9).

Porównując wartości współczynników K można stwierdzić, iż były one dużo większe dla węgla modyfikowanego kwasem WD(HCl), co świadczy o możliwości uzyskania większych pojemności adsorpcyjnych dla tych samych stężeń równowagowych. Wg danych literaturowych, są to wartości porównywalne z innymi węglami aktywnymi adsorbującymi związki chromu Cr (VI)[13].

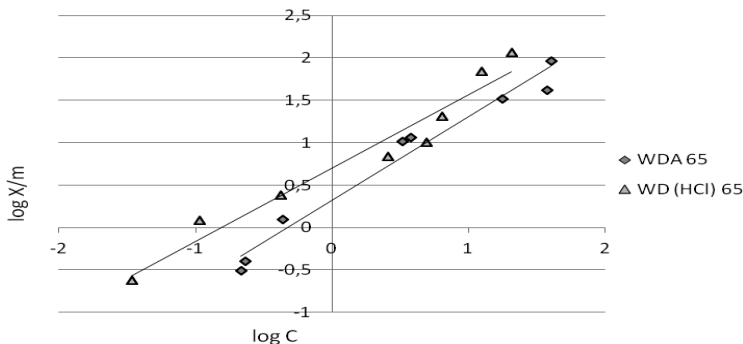
Tab. 2. Wartości stałych n i K izoterm Freundlicha dla WDATab. 2. Values of constants n and K of Freundlich isotherms for WDA

Temperatura	Stale izoterm		Współczynnik korelacji R^2
	n	K	
15 °C	0,972	1,035	0,97
40 °C	0,973	1,238	0,93
65 °C	1,028	2,032	0,97

Tab. 3. Wartości stałych n i K izoterm Freundlicha dla WD(HCl)Tab. 3. Values of constants n and K of Freundlich isotherms for WD(HCl)

Temperatura	Stale izoterm		Współczynnik korelacji R^2
	n	K	
15 °C	1,179	2,454	0,94
40 °C	1,106	3,589	0,90
65 °C	1,157	5,073	0,95

Zauważalny był niewielki wpływ temperatury na usunięcie chromu, niemniej wraz z jej wzrostem adsorbenty wykazywały lepsze właściwości adsorpcyjne. Dla obu testowanych węgli największe pojemności adsorpcyjne uzyskano dla najwyższej temperatury 65°C. Analizując otrzymane izotermy, można stwierdzić, że adsorpcja chromu (VI) na węglu modyfikowanym WD(HCl) była znacznie lepsza (rys. 6). Potwierdzają to wyraźnie wartości stałych n i K .

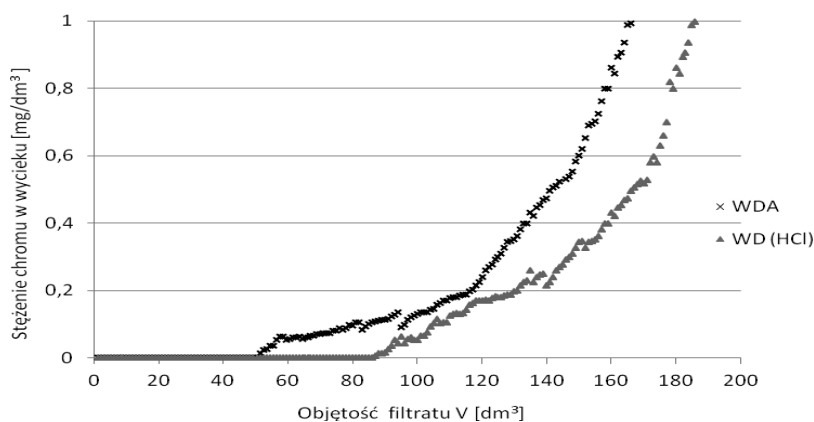
Rys. 6. Izotermy adsorpcji $Cr(VI)$ dla WDA i WD(HCl), przy temp. 65 °CFig. 6. Adsorption isotherms of $Cr(VI)$ for WDA and WD(HCl) at temp. 65 °C

Biorąc pod uwagę fakt, że adsorpcję dość często prowadzi się w warunkach dynamicznych, badania kontynuowano usuwając związki chromu (VI) w procesie filtracji.

3.5. Dynamika adsorpcji

Adsorpcja w warunkach przepływowych realizowana jest na złożu filtracyjnym przy określonych parametrach. Pogorszenie założonych zdolności adsorpcyjnych adsorbentu określa się mianem przebiccia złoża. Przestaje ono pochłaniać cząsteczki, a w filtracji wzrasta stężenie adsorbentu. Proces trwa do całkowitego nasycenia złoża i osiąga punkt wyczerpania. Pojemność adsorpcyjna warstwy adsorbentu do punktu przebiccia i wyczerpania warunkują takie czynniki procesu jak: rodzaj adsorbentu, stężenie początkowe C_p adsorbowanego składnika oraz czas kontaktu (retencji) T_k . Czas przebiccia dla danego adsorbentu maleje wraz ze zmniejszaniem T_k i wzrostem C_p , zaś pojemność adsorpcyjna wzrasta dla większych stężeń początkowych C_p adsorbentu, co obrazują izotermy adsorpcji.

Przebieg filtracji do punktu wyczerpania złoża dla węgla WDA i WD(HCl), przy czasie kontaktu T_k , prędkości filtracji $v = 2$ m/h i stężenia początkowego $C_0 = 1$ mg/dm³ obrazuje rys. 7.



Rys. 7. Izoplany adsorpcji Cr(VI) dla węgla WDA i WD(HCl), $C_0 = 1$ mg/dm³, $T_k = 7$ min

Fig. 7. Adsorption isoplanes of Cr(VI) for WDA and WD(HCl), $C_0 = 1$ mg/dm³, $T_k = 7$ min

Adsorpcja chromu na testowanych złożach była zróżnicowana. Słabiej usuwany był chrom w kolumnie filtracyjnej z węglem WDA. Filtracja była krótsza i tylko w początkowej fazie uzyskano całkowite usunięcie chromu (VI). Stężenie chromu w wycieku do punktu przebiccia złoża oscylowało w przedziale $C_k = 0.000 - 0.008$ mg/dm³. Pojemność adsorpcyjna w punkcie przebiccia złoża (po przefiltrowaniu 50 litrów roztworu) wyniosła $P_{pWDA} = 1,38$ mg/g.

Dużo efektywniej pracowało złożo z węgla modyfikowanego WD(HCl). Cykl filtracyjny do punktu przebiccia złoża trwał dwukrotnie dłużej, a związki chromu usuwane były prawie w całości ($C_k = 0.000 - 0.002$ mg/dm³). W punkcie przebiccia złoża, po przefiltrowaniu 190 litrów adsorbentu, uzyskano pojemność adsorpcyjną $P_{pWD(HCl)} = 2,25$ mg/g.

Obliczone pojemności adsorpcyjne po wyczerpaniu złoża wynosiły odpowiednio: $P_{wWDA} = 4,02 \text{ mg/g}$ i $P_{wWD(HCl)} = 4,35 \text{ mg/g}$.

Odnosząc te wartości do rezultatów otrzymanych w warunkach statycznych, dla $C_p = 10 \text{ mg/dm}^3$ (rys.2), okazało się, że dynamiczne pojemności adsorpcyjne (dla $C_0 = 1 \text{ mg/dm}^3$) są dużo większe. Potwierdzają tę zależność również inne badania procesu adsorpcyjnego [1].

4. Wnioski

- Odczyn roztworu znacząco wpływał na zdolności adsorpcyjne testowanych węgla aktywnych. Dla węgla WD(HNO₃) adsorpcja nieznacznie malała wraz ze wzrostem pH roztworu. Dla węgla WDA i WD(HCl) wpływ odczynu na pojemność adsorpcyjną chromu był większy i zdecydowanie korzystniejszy przy niższych pH.
- Działanie kwasami nieorganicznymi (modyfikacja chemiczna) na aktywny węgiel handlowy WD-ekstra spowodowało zmianę jego właściwości sorpcyjnych. Modyfikacja kwasem solnym przyczyniła się do wzrostu pojemności adsorpcyjnej chromu (VI).
Modyfikacja kwasem azotowym (utleniającym) spowodowała niewielkie zmniejszenie pojemności adsorpcyjnej, najprawdopodobniej związane ze zmianą chemicznego charakteru powierzchni węgla i częściowym zniszczeniem struktury porów wskutek utlenienia węgla.
- Czas adsorpcji miał istotny wpływ na skuteczność usuwania chromu (VI) przez konkretny węgiel. Dla węgla WD(HCl) równowaga adsorpcyjna nastąpiła po 150 min. Maksymalna redukcja jonów chromianowych, w odniesieniu do WDA nastąpiła po 270 min.
- Analizując wyznaczone izotermy można stwierdzić, że wraz ze wzrostem temperatury adsorbenty, wykazywały lepsze właściwości adsorpcyjne, przy czym największymi zdolnościami adsorpcyjnymi chromu (VI) wykazał się węgiel modyfikowany WD (HCl).
- Adsorpcja w warunkach przepływowych wykazała, że dużo efektywniej pracowało złożo z węgla modyfikowanego WD(HCl). Cykl filtracyjny do punktu przebiccia złoża trwał dwukrotnie dłużej, a związki chromu usuwane były prawie w całości. W punkcie przebiccia złoża, uzyskano pojemność adsorpcyjną $P_{pWD(HCl)} = 2,25 \text{ mgCr}^{+6} / \text{g}$.
- W świetle przeprowadzonych badań modyfikowany węgiel WD(HCl) skutecznie usuwał związki chromu (VI) z wody, co stwarza możliwości zastosowania go w systemach uzdatniania wody.

Bibliografia

- [1] An F., Gao B., Feng X., Adsorption mechanism and property of novel composite material PMAA/SiO₂ towards phenol, *Chemical Engineering Journal*, 2009, 153 (1-3) 108-113
- [2] Alther G., Cleaning wastewater: Removing oil from water with organoclays, *Filtration and Separation*, 2008, 45 (4), 22 – 24
- [3] Altundogan H.S., Cr(VI) removal from aqueous solution by iron (III) hydroxide-loaded sugar beet pulp, *Process Biochemistry*, 2005, 40 (3-4), 1443-1452
- [4] Barabasz W. Chmiel M., Gałus A., Paśmionka I., Ekotoksykologia chromu, *Chemia i Inżynieria Ekologiczna*, 1998, 8-9, 665 –674
- [5] Chang Y., Li C.W., Benjamin M.M., Iron oxide-coated media for NOM sorption and particulate filtration, *Journal AWWA*, 1997, 89(5), 100-113
- [6] Choma J., Kloske M., Otrzymywanie i właściwości impregnowanych węgli aktywnych, *Ochrona Środowiska*, 1999, 21 (2), 3-17
- [7] Dantas T.N., Dantas Neto A. A., De A. Moura M. C. P. , Removal of chromium from aqueous by diatomite treated with microemulsion, *Water Res.* 2001, 35(9), 2219–2224,
- [8] Dubey P. S., Adsorption of chromium (VI) on low cost adsorbents derived from agricultural waste material: A comparative study, *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 145, 465 – 470
- [9] Grabas K., Sferyczne węgle aktywne do usuwania zanieczyszczeń organicznych z wody, *Inżynieria i Ochrona środowiska*, 2000, 3-4, s. 435 - 441
- [10] Janusz W. The electrical double layer parameters for the group 4 metal oxide/electrolyte system, *Adsorpt. Sci. Technol.*, 2000, 18 (2), 117-134,
- [11] Kahn A. S. i in., Adsorption of chromium (III), chromium (VI) and silver (I) on bentonite, *Waste Management*, 15 (4), 1999, 271 - 282
- [12] Lalvani S.B. i inni, Removal of hexavalent chromium and metal cations by a selective and novel carbon adsorbent, *Carbon*, 36,7-8, 1998, 1567 - 1571
- [13] Mohan D., Pittman C.U., Activated Carbons and Low-Cost Adsorbents for Remediation of Tri- and Hexavalent Chromium from Water: A Review" *Journal of Hazardous Materials*, 2006, B137, 762 – 811
- [14] Ozkan A. & Yekeler M., Coagulation and flocculation characteristics of celesite with different inorganic salts and polymers, *Chemical Engineering And Processing*, 43, 2004, 873 – 879
- [15] Puzskarewicz A., Analiza adsorpcji fenolu na surowych i modyfikowanych diatomitach karpackich, *Chemia-Dydaktyka-Ekologia-Metrologia.*, 2010, 15(2), 189 -192.
- [16] Repelewicz M., Jedynak K., Choma J.: Struktura porowata i chemia powierzchni węgla aktywnych modyfikowanych kwasami nieorganicznymi, *Ochrona Środowiska*, 2009, 31(3), 45-50

- [17] Selomulya C., Meeyoo V., Amal R., Mechanisms of Cr(VI) removal from water by various types of activated carbons, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 1999, 74 (2), 111-122
- [18] Sorbak Z., Wykorzystanie sorbentów w procesach oczyszczania gruntu, *Chemia-Dydaktyka-Ekologia-Metrologia*, 2010,15(1) 77-92

Mariola RAJCA, Michał BODZEK

*Instytut Inżynierii Wody i Ścieków,
Politechnika Śląska w Gliwicach*

USUWANIE Z WODY KWAŚÓW FULWOWYCH I HUMUSOWYCH W PROCESIE FOTOUTLENIANIA WSPOMAGANYM FILTRACJĄ MEMBRANOWĄ

**THE REMOVAL OF FULVIC AND HUMIC ACIDS FROM WATER
- BY MEANS OF PHOTOOXIDATION PROCESS ENHANCED
WITH MEMBRANE FILTRATION**

The paper presents the results of fulvic and humic acids removal from water using photooxidation (photolysis, photocatalysis) process and integrated process photooxidation – microfiltration and ultrafiltration. The influence of the fulvic and humic acids concentration, the time of the exposure and the catalyst presence on the effectiveness of water treatment in the photooxidation-membrane filtration system have been investigated. It was found that the application of the integrated photocatalysis/micro- or ultrafiltration system enables full rejection of the catalyst particles and additional polishing of the post-reaction mixture (in case of UF membranes). Such a treatment system permits the catalyst recovery and its reuse in the photocatalytic reactor.

1. Wprowadzenie

Zaawansowane techniki utleniania, do których zaliczane jest fotoutlenianie katalityczne dodatkowo połączone z niskociśnieniowymi procesami membranowymi (mikrofiltracja, ultrafiltracja) to interesująca metoda mogąca usprawnić konwencjonalną technologię oczyszczania wody i ścieków.

Procesy zaawansowanego utleniania polegają na generowaniu rodników hydroksylowych w takiej ilości, aby możliwe było efektywne utlenianie zanieczyszczeń zawartych w wodzie i ściekach. Procesy te dzielą się na homogeniczne - utlenianie chemiczne (ozon, ditlenek wodoru) oraz heterogeniczne - naświetlanie promieniami ultrafioletowymi w obecności katalizatorów i prowadzą do wytwarzania silnie reaktywnych rodników hydroksylowych, wykazujących się dużą zdolnością utleniającą (potencjał utleniania 2,80 V) [1, 2]. Rodniki hydroksylowe reagują z dużą grupą związków zarówno organicznych, jak i nieorganicznych. Reaktywność rodników hydroksylowych (OH[•])