

Andrzej ŚWIĄTKOWSKI¹, Maciej PAKUŁA², Stanisław BINIAK³,
Grzegorz TRYKOWSKI³, Zofia ISKIERKO¹, Stanisław POPIEL¹

¹Wydział Nowych Technologii i Chemii
Wojskowa Akademia Techniczna, Warszawa

²Wydział Mechaniczno-Elektryczny
Akademia Marynarki Wojennej w Gdyni

³Wydział Chemii
Uniwersytet Mikołaja Kopernika, Toruń

WPŁYW UTLENIANIA POWIERZCHNI WĘGLA AKTYWNEGO OZONEM NA JEJ ODDZIAŁYWANIE Z TRIHALOMETANAMI

EFFECT OF OZONE OXIDATION OF AN ACTIVATED CARBON
SURFACE ON ITS INTERACTION WITH TRIHALOMETANES

A portion of demineralized activated carbon was oxidized with ozone. The effects of the oxidation were assessed using neutralization with NaOH, thermogravimetry (TG) and infrared spectrometry (FTIR). The influence of oxidation on the specific surface area was evaluated on the basis of low temperature nitrogen adsorption isotherms. The interactions of trihalometanes with oxidized and unoxidized activated carbon surfaces in aqueous solutions were assessed using cyclic voltammetry. The parameters describing the voltammetric curves were correlated with the type of halogen atoms in the thm molecules. The observed regularities were discussed and interpreted.

1. Wprowadzenie

Stosowane w technologiach oczyszczania wód ujmowanych do celów wodociągowych procesy utleniania powodują powstawanie produktów ubocznych niekorzystnie wpływających na organizm ludzki. Ich ilość zależy od jakości wody (związków organicznych oraz zredukowanych substancji nieorganicznych). Jako utleniacze najczęściej wchodzi w grę chlor i jego preparaty oraz ozon [1,2]. Chlor wchodzi w reakcje ze związkami organicznymi pochodzenia naturalnego, jak i antropogenicznego dając w efekcie szeroką gamę związków chlorowanych, m.in. THM-y. Ich prekursorem są substancje humusowe, węglowodory, również chlorofil czy metabolity glonów i bakterii. Odkrycie 35 lat temu obecności THM-ów w wodzie, a w tym chloroformu (o działaniu rakotwórczym na organizm człowieka) wskazało na potrzebę kontrolowania ich obecności w wodzie przeznaczonej do picia. Zwiększenie dawek chloru w procesie dezynfekcji lepiej zabezpiecza wodę przed działaniem mikrobiologicznym, lecz z drugiej strony zwiększa ryzyko powstawania THM-ów. Zastąpienie chloru

jako utleniacza przez dwutlenek chloru prowadzi do eliminacji problemu THM-ów, ale pociąga za sobą powstawanie takich produktów ubocznych jak chloryny czy chlorany [1,2].

Celem pracy było zbadanie oddziaływania z powierzchnią utlenionego i nieutlenionego węgla aktywnego trihalometanów w roztworach wodnych z zastosowaniem woltamperometrii cyklicznej.

2. Część doświadczalna

Do badań wykorzystano granulowany węgiel aktywny D-43/1 firmy Carbo-Tech GmbH (Niemcy). Węgiel handlowy został odpopielony stężonymi kwasami HF i HCl [3]. Preparat odpopielony (D-NM) dokładnie odmyty i wysuszony w próżni w temp. 150°C poddano utlenieniu ozonem w temperaturze 20°C. Przepuszczano przez 3 godz. strumień mieszaniny gazowej ozonu z tlenem przez warstwę fluidalną węgla. Ozon wytwarzany był w generatorze OEM-15 firmy Ozone Advanced Systems (Szwecja). Dla porównania z węglem utlenianym ozonem (D-Oz) w pracy wykorzystano też węgiel poddany utlenianiu stężonym kwasem azotowym w temp. 80°C przez 3 godz. [3] oznaczony D-NA. Skutki utleniania oceniono na podstawie zarejestrowanych w atmosferze beztlenowej krzywych TG (z wykorzystaniem aparatu Universal V3.0G TA Instruments). Jako parametr wykorzystany do celów porównawczych wybrano ubytek masy podczas ogrzewania w zakresie temp. 150-600°C odczytany z krzywych TG. Wyniki podano w tabeli 1. Drugim parametrem pozwalającym ocenić stopień utlenienia powierzchni węgla aktywnego była ilość zobojętnionego NaOH (odpowiadająca w metodzie Boehma zawartości tlenowych powierzchniowych grup funkcyjnych: karboksylowych, laktonowych i hydroksylowych), tabela 1. Różnice w chemicznej budowie powierzchni preparatów D-NM, D-NA i D-Oz oceniono też rejestrując dla nich transmisyjne widma FTIR z użyciem spektrometru Perkin-Elmer FTIR Spektrum 2000. Próbkę węgla utarło z KBr w proporcji 1:300 i uformowano z nich do badań tabletki w prasie hydraulicznej. Zarejestrowane widma przedstawiono na rys. 1. Do oceny ilości tlenu związanego z powierzchnią węglową zastosowano także badanie metodą EDS (Quantax 200, Bruker-AXS, Microanalysis, sprzężony ze skaningowym mikroskopem elektronowym SEM, LEO 1430VP). Wyniki zebrano w tabeli 1.

Dla oceny wpływu utleniania na strukturę porowatą węgla aktywnego D-NM wyznaczono izotermy adsorpcji azotu w temp. -196°C z zastosowaniem aparatu ASAP 2010 (Micromeritics, USA), a na ich podstawie obliczono wartości pola powierzchni właściwej BET (podano je w tabeli 1).

Preparaty węgla aktywnego D-NM, D-NA i D-Oz poddano następnie badaniom woltamperometrycznym w kontakcie z wodnymi roztworami zawierającymi wybrane trihalometany chloroform i bromoform.

Krzywe woltamperometryczne (CV) rejestrowano w odtlenionych roztworach H₂SO₄ o stężeniu 0,1 mol/dm³ bez i z dodatkiem CHCl₃ lub CHBr₃. 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 przeciwelektrodą i nasyconą elektrodą kalomelową (NEK) jako elektrodą odniesienia [4]. Cykliczne krzywe CV rejestrowano po ustaleniu się stanu równowagi adsorpcji i reakcji utleniania i redukcji chloroformu lub bromoformu (czas ustalenia się stanu równowagi – powtarzające się kształty kolejnych krzywych CV- wynosił kilka dni). Szybkość przemieszczania potencjałem wynosiła $v = 5$ mV/s.

3. Wyniki badań i ich omówienie

Zastosowane metody utleniania powierzchni węgla aktywnego D-NM dały w efekcie preparaty D-NA i D-Oz o znacznie zwiększonej ilości tlenu związanego z ich powierzchnią w porównaniu z węglem niemodyfikowanym. Ilustruje to tabela 1.

Tab. 1. Fizykochemiczne właściwości preparatów badanego węgla aktywnego

Tab. 1. Physicochemical properties of activated carbon samples studied

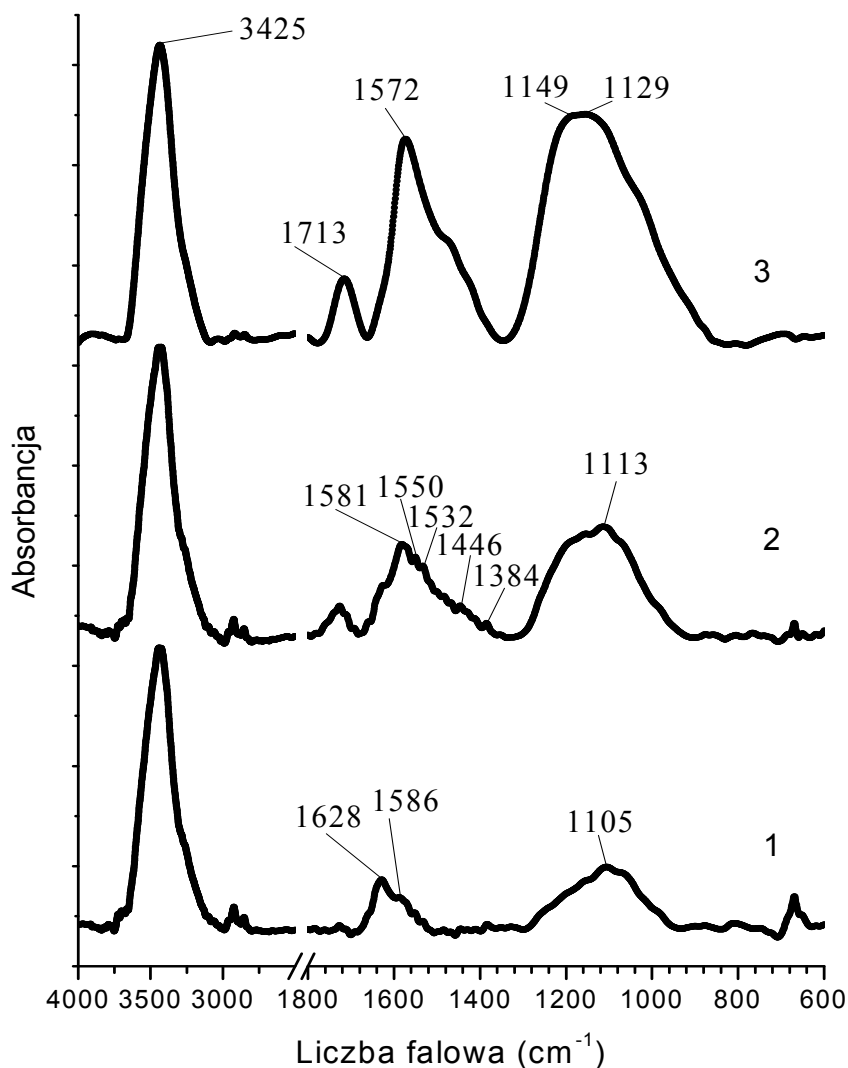
Próbka węgla aktywnego	Ilość zoboj. NaOH, mmol/g	Ilość tlenu. pow. (EDS), %wag.	Ubytek masy 150-600°C, %	S _{BET} (N ₂), m ² /g
D-NM	0,373	17,9	3,9	1130
D-NA	1,663	29,8	9,1	1070
D-Oz	1,739	35,2	12,8	1010

Na widmach FTIR węgli aktywnych zaprezentowanych na rys. 1 obserwuje się: piki pochodzące od rozciągających wiązań O-H ($3600-3100\text{ cm}^{-1}$) przypisanych do powierzchniowych grup hydroksylowych i chemisorbowanej wody. Maksima pików występujące dla liczb falowych (i) 1715 cm^{-1} , (ii) 1630 cm^{-1} i (iii) 1580 cm^{-1} świadczą o drganiach rozciągających C=O przypisanym do (i) grup karboksylowych, estrowych, laktonów i bezwodników, (ii) chinonów, enoli, cyklicznych (β -ketonów i/lub jonowych struktur) oraz (iii) sprzężonych układów diketonów, keto-estrów i keto-enolowych struktur.

Zaadsorbowane cząsteczki H₂O na powierzchni węgla aktywnych wchodzi w specyficzne (wiązania wodorowe, chemisorpcja) i niespecyficzne wzajemne oddziaływania (adsorpcja fizyczna). Piki z zakresu $1650-1500\text{ cm}^{-1}$ wskazują na obecność pierścieni aromatycznych, podwójnych wiązań (C=C) oraz rozciągających C=O i deformacyjnych OH (sprzężenie keto-enolowe).

Inny zakres $1270-1000\text{ cm}^{-1}$ obserwowanych maksimów pików odpowiada drganiom rozciągającym ugrupowań C-O-C (mostki tlenowe w sieci węglowej), deformacyjnym drganiom powierzchniowych grup hydroksylowych i pozapłaszczyznowych wibracyjnych C—H w różnych układach C=C—H oraz struktrom tlenków nieorganicznych obecnych w węglach aktywnych.

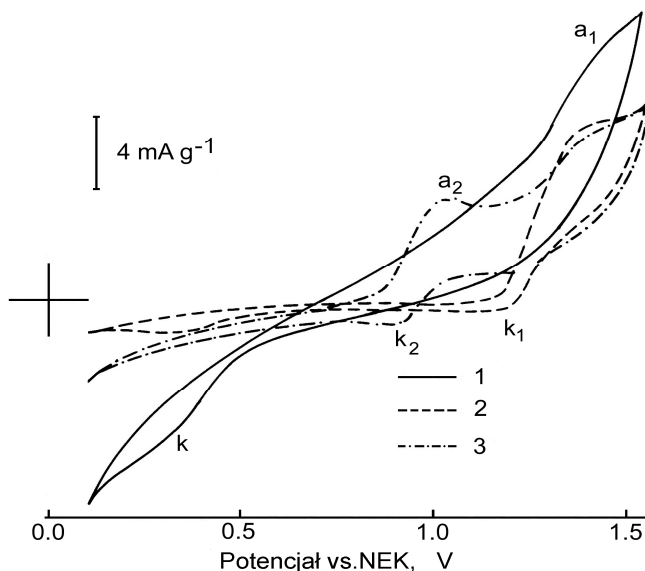
Zmiany spektralne spowodowane działaniem HNO₃ lub ozonem na węgiel aktywny (pojawienie się pasma 1720 cm^{-1} (typowego dla grup karbonylowych) oraz względny wzrost natężenia pasm w zakresie liczb falowych $1270-1000\text{ cm}^{-1}$, wskazują na istotne zmiany chemicznej struktury powierzchni – głównie utlenienie powierzchni i hydratację utlenionych struktur (tlenków) powierzchniowych.



Rys. 1. Widma FTIR próbek modyfikowanego węgla aktywnego: 1 – D-NM, 2 – D-NA, 3 – D-Oz

Fig. 1. FTIR spectra of the modified activated carbon samples: 1 – D-NM, 2 – D-NA, 3 – D-Oz

Krzywe woltamperometryczne przedstawione na rys. 2, 3, 4 odpowiednio dla węgla D-NM, D-NA, D-Oz, w każdym przypadku (na każdym rysunku) zarejestrowano w roztworze H_2SO_4 o stężeniu $0,1 \text{ mol/dm}^3$ bez i z dodanym CHCl_3 lub CHBr_3 .



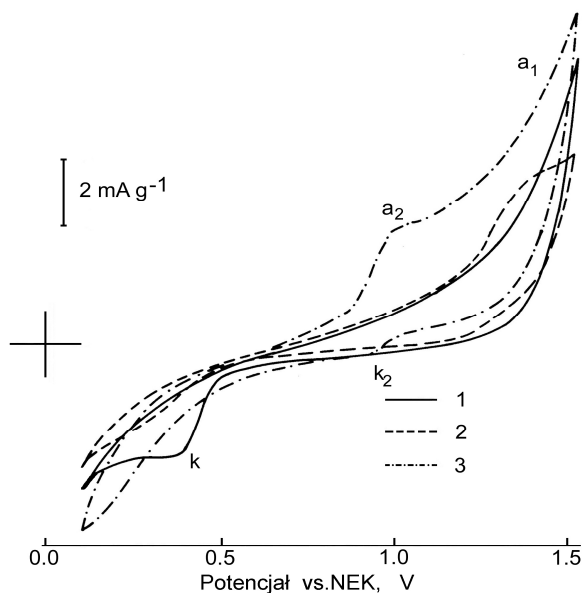
Rys. 2. Krzywe CV zarejestrowane dla węgla D-NM w roztworach H_2SO_4 o stężeniu $0,1 \text{ mol/dm}^3$: 1 – bez, 2 – z dodatkiem $CHCl_3$, 3 – z dodatkiem $CHBr_3$

Fig. 2. CV curves recorded for carbon D-NM in $0,1 \text{ M}$ solutions H_2SO_4 : 1- without, 2 – with added $CHCl_3$, 3 – with added $CHBr_3$

Pierwsza istotna obserwacja to około dwukrotne zmniejszenie zarejestrowanych prądów dla obu węgli utlenionych D-NA i D-Oz w porównaniu do węgla D-NM. Drugie spostrzeżenie dotyczy podobieństw i różnic w przebiegu krzywych CV w zależności od braku lub obecności $CHCl_3$ czy $CHBr_3$. Pewne prawidłowości powtarzają się dla każdego z węgli (parametry opisujące przebieg krzywych CV zawarto w tabelach 2 i 3). Są to:

- podobieństwo przebiegu krzywych CV dla roztworu bez i zawierającego $CHCl_3$ (para pików utleniania $+1350$ i redukcji $+300/350 \text{ mV}$),
- zdecydowanie odmienny przebieg krzywych CV dla roztworów zawierających $CHBr_3$ (brak pików utleniania $+1350$ (z wyjątkiem węgla D-NM) i redukcji $+300/350 \text{ mV}$ obserwowanych w przypadku krzywych bez i z $CHCl_3$, a za to pojawienie się par pików $+1000$ i $+900 \text{ mV}$); dla węgla D-NM pojawia się też pik redukcji $+1200 \text{ mV}$.

Pik anodowy przy potencjale $+1350 \text{ mV}$ przypisać można procesowi utleniania $CHCl_3$ zaadsorbowanego na węglu. Pik redukcji przy potencjale $+300 \text{ mV}$ raczej jest wynikiem redukcji tlenu. Różnica wartości rejestrowanego prądu pików redukcji jest wynikiem zmiany przewodnictwa materiału węglowego w procesie utleniania chemicznego tak kwasem azotowym jak i ozonem, czego skutki są podane w tabeli 1.



Rys. 3. Krzywe CV zarejestrowane dla węgla D-NA w roztworach H_2SO_4 o stężeniu $0,1 \text{ mol/dm}^3$: 1 – bez, 2 – z dodatkiem $CHCl_3$, 3 – z dodatkiem $CHBr_3$

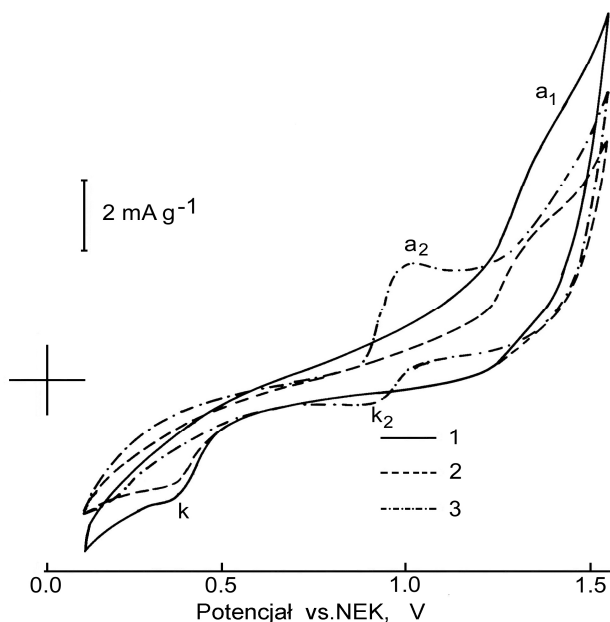
Fig. 3. CV curves recorded for carbon D-NA in $0,1 \text{ M}$ solutions H_2SO_4 : 1- without, 2 – with added $CHCl_3$, 3 – with added $CHBr_3$

Proces utleniania bromoformu przebiega wyraźnie inaczej niż chloroformu – niższy potencjał utleniania, a produkty tej reakcji ulegają redukcji przy potencjale $+900 \text{ mV}$.

Tab. 2. Parametry pików krzywych CV zarejestrowanych dla roztworów zawierających $CHCl_3$

Tab. 2. Peak parameters of CV curves recorded for solutions contained $CHCl_3$

Próbka węgla aktywnego	Utlenianie		Redukcja	
	E_p , mV	I_p , mA/g	E_p , mV	I_p , mA/g
D-NM	+1350	10,0	+300	3,8
D-NA	+1350	1,7	+350	1,7
D-Oz	+1350	1,5	+350	1,5



Rys. 4. Krzywe CV zarejestrowane dla węgla D-Oz w roztworach H_2SO_4 o stężeniu $0,1 \text{ mol/dm}^3$: 1 – bez, 2 – z dodatkiem $CHCl_3$, 3 – z dodatkiem $CHBr_3$

Fig. 4. CV curves recorded for carbon D-Oz in $0,1 \text{ M}$ solutions H_2SO_4 : 1- without, 2 – with added $CHCl_3$, 3 – with added $CHBr_3$

Tab. 3. Parametry pików krzywych CV zarejestrowanych dla roztworów zawierających $CHBr_3$

Tab. 3. Peak parameters of CV curves recorded for solutions contained $CHBr_3$

Próbka węgla aktywnego	Utlenianie				Redukcja			
	E_p , mV	I_p , mA/g	E_p , mV	I_p , mA/g	E_p , mV	I_p , mA/g	E_p , mV	I_p , mA/g
D-NM	+1000	4,4	+1350	1,4	+900	1,6	+1200	0,5
D-NA	+1000	2,5	-	-	+900	0,8	-	-
D-Oz	+1000	2,7	-	-	+900	1,1	-	-

Dla węgla niemodyfikowanego obserwuje się dodatkową parę pików utleniania - redukcji. Nie obserwuje się pików redukcji tlenu przy potencjale +300 mV – może być całkowicie zużyty w procesie utleniania bromoformu (nie obserwuje się tego w przypadku chloroformu). Dla sprawdzenia, jakie mogą być produkty tej reakcji [5] zarejestrowano dodatkowo krzywe CV dla węgla D-NA i 0,1 molowego roztworu H_2SO_4 z dodatkiem Br_2 . Zaobserwowano parę pików anodowy +980 mV i katodowy +860 mV. Stosunek prądów tych pików wynosi 4,5, a dla roztworu z $CHBr_3$ 4,45. Gdy zamiast bromu do roztworu kwasu siarkowego dodano KBr zaobserwowano parę pików: anodowy +1025 mV i katodowy 820 mV. Powyższe obserwacje będą dalej badane z wykorzystaniem innych metod badawczych [5].

4. Podsumowanie

Przeprowadzone badania wykazały, że cykliczna voltamperometria jest użyteczną metodą ustalenia mechanizmu oddziaływania trihalometanów z powierzchnią węgla aktywnego zanurzonego w zawierającym je roztworze wodnym. Określono wpływ rodzaju halogenu w cząsteczce THM na przebieg reakcji utleniania – redukcji. Zastąpienie chloru bromem w znacznym stopniu ułatwia przebieg tej reakcji. Oceniono skutki utlenienia powierzchni węgla aktywnego ozonem, porównując z zachowaniem węgla utlenionego kwasem azotowym. Poznanie wzajemnych relacji trihalometanów, węgla aktywnego i ozonu ma znaczenie dla wyjaśnienia wszystkich aspektów procesów przebiegających podczas oczyszczania wody przeznaczonej do celów spożywczych.

Praca była częściowo finansowana ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego (projekt badawczy nr N N209 099037)

Bibliografia

- [1] Kowal, A.L. and Świdorska-Bróz, M. Oczyszczanie wody. Podstawy teoretyczne i technologiczne, procesy i urządzenia. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN, 2007
- [2] Nawrocki, J. and Biłozor, S., (red.). Uzdatnianie wody. Procesy chemiczne i biologiczne. Warszawa-Poznań: Wydawnictwo Naukowe PWN, 2000
- [3] Biniak, S., Szymański, G., Siedlewski, J. and Świątkowski, A. The characterization of activated carbons with oxygen and nitrogen surface groups. *Carbon*, 1997, 35 (12) 1799-1810
- [4] Biniak, S., Świątkowski, A. and 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, New York – Basel, Marcel Dekker, Inc., 2001
- [5] Tang, W.Z. and Tassos, S. Oxidation kinetics and mechanisms of trihalometanes by Fenton's reagent. *Water Res.*, 1997, 31 (5) 1117-1125