



## CHEMIA

Analiza próbek środowiskowych i przemysłowych

*Usuwanie barwników z wody metodą  
adsorpcji na węglu aktywnym*

Ćw. 11

Opracowane przez:  
Ewa Lorenc-Grabowska

Wrocław 2017

---

## 1. WSTĘP

Barwniki są substancjami powszechnie stosowanymi w przemyśle papierniczym, tekstyliów oraz tworzyw sztucznych. Często przedostają się do środowiska naturalnego poprzez ścieki przemysłowe pochodzące z zakładów produkcyjnych, dlatego ważne jest ich dokładne usuwanie ze ścieków ze względu na to, że są one toksyczne dla organizmów żywych, a ponadto zabarwiając wodę ograniczają przenikanie światła słonecznego w głąb zbiornika, efektem tego może być zamieranie roślinności wodnej.

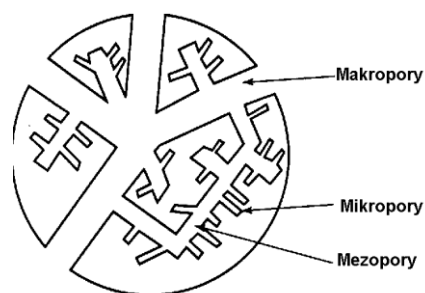
W celu usunięcia barwników ze ścieków stosuje się takie metody jak flotacja, utlenianie, ozonowanie, filtracja czy koagulacja z wykorzystaniem związków metali. Niestety podczas stosowania tych metod powstają bardzo duże ilości osadów, co stanowi kolejny problem dla środowiska. Dlatego też jedną z metod, dzięki którym można usuwać skutecznie barwniki ze ścieków, nie wytwarzając przy tym dużej ilości odpadów jest adsorpcja na węglach aktywnych

## 2. WĘGIEL AKTYWNY

Właściwości sorpcyjne materiałów węglowych były już wykorzystywane w starożytności. Hipokrates zalecał stosowanie węgla drzewnego do usuwania odoru i koloru ran, a Fenicjanie używali zwęglonych baryłek drzewnych do przechowywania wody na statkach. Obecnie zastosowanie węgla aktywnych jest o wiele szersze. Zaczynając od oczyszczania gazów, ścieków, uzdatniania wody poprzez katalizatory i nośniki katalizatorów, materiały elektrodowe czy magazynowanie energii. Mogą być stosowane w medycynie jako filtry do dializy czy w życiu codziennym do usuwania ditlenku siarki i tlenków azotu z gazów spalinowych, uzdatniania wody pitnej. Nową dziedziną zastosowania węgla aktywnych są technologie tzw. „magazynowania energii”, np. ciśnieniowa adsorpcja metanu i wodoru czy elektrochemiczna akumulacja energii elektrycznej w kondensatorach podwójnej warstwy elektrycznej ale dominującą gałęzią zastosowań dla węgla aktywnych jest nadal adsorpcja:

Węgłe aktywne należą do kategorii porowatych materiałów węglowych. Stanowią grupę materiałów o różnorodnym i ciągle rosnącym znaczeniu praktycznym. Szacuje się, że światowa produkcja różnego typu węgla aktywnych wynosi obecnie ponad 300 000 ton na rok i wzrasta w tempie ok. 7% rocznie.

Budowa węgla aktywnych uzależniona jest od wielu czynników. Przede wszystkim: surowca, metody otrzymania, warunków prowadzenia procesu, obróbki. A o tak powszechnym stosowaniu węgla aktywnych decydują dwie cechy: struktura porowata i charakter chemiczny powierzchni. Rysunek 1 przedstawia modelowe ziarno węgla aktywnego ze strukturą porowatą.



**Rys.1**

Schemat układu porów w węglu aktywnym [1]

Węgłe aktywne otrzymywane są w postaci proszku, granul, włókien czy ziaren na drodze karbonizacji i aktywacji chemicznej bądź termicznej najróżniejszych naturalnych i sztucznych materiałów organicznych [2].

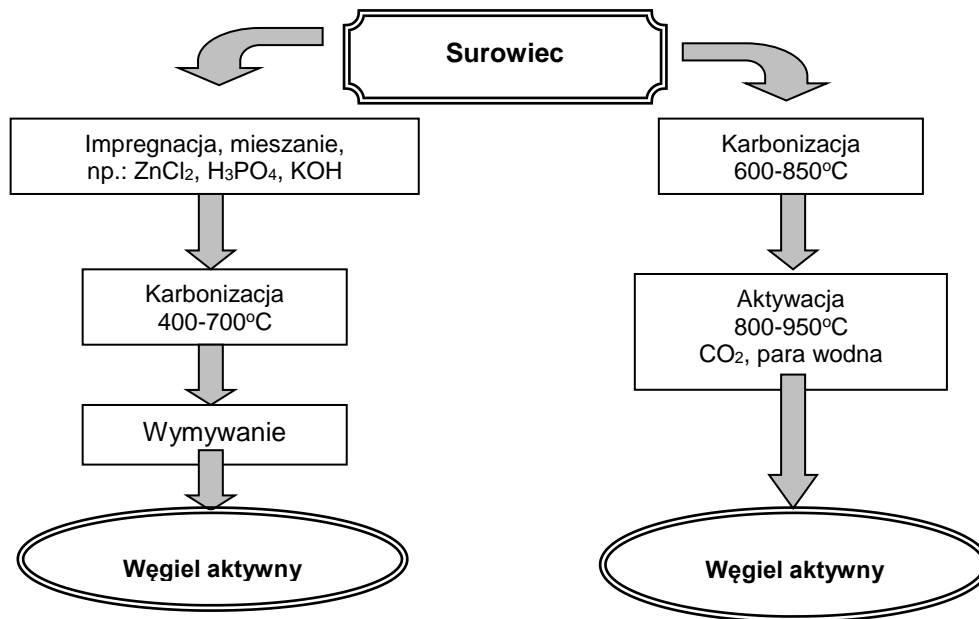


**Rys.2**

Postacie węgla aktywnego stosowanego przez firmę Filter Tech

Do otrzymywania węgla aktywnego stosowane są różnego rodzaju materiały pochodzenia organicznego typu drewno, torf, lignina, pestki owoców, skorupy orzechów, węgle kopalne oraz polimery i różnego rodzaju włókna syntetyczne. W ostatnich latach wzrasta również zainteresowanie otrzymywaniem węgla aktywnych z odpadów, na przykład zużytych opon, trocin, kolb kukurydzianych. Produktem karbonizacji jest praktycznie nieaktywny adsorpcyjnie materiał, dopiero proces aktywacji rozwija dużą porowatość i powierzchnię.

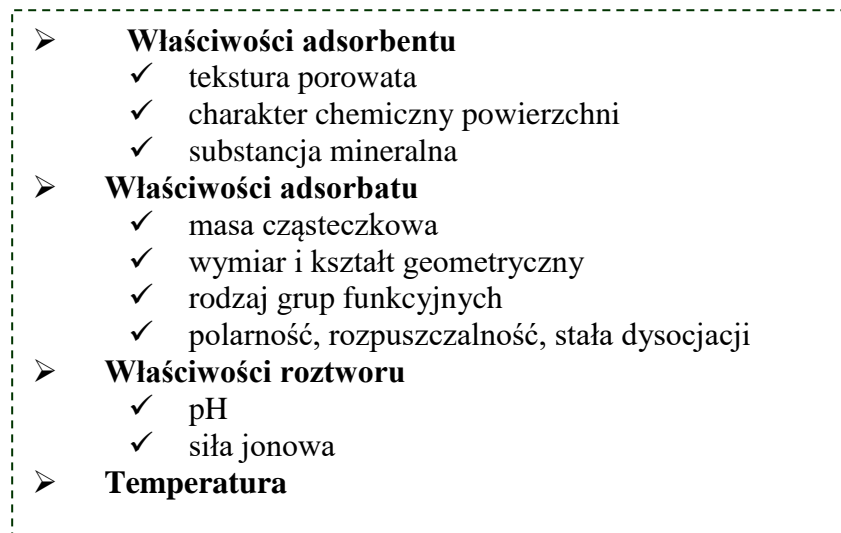
Dwa podstawowe procesy są stosowane do produkcji węgla aktywnych. Są to aktywacja fizyczna i chemiczna. Aktywacja fizyczna polega na działaniu czynnikami utleniającymi w podwyższonej temperaturze na karbonizat, który otrzymywany jest w procesie karbonizacji surowca, poprzedzającym aktywację. Czynnikami aktywującymi najczęściej stosowanymi są para wodna, dwutlenek węgla, tlen i powietrze. Aktywacja chemiczna polega na poddaniu karbonizacji prekursora w obecności odczynnika chemicznego, na przykład kwasu fosforowego lub chlorku cynku. Na Rysunku 3 przedstawiono schemat procesów aktywacji.



**Rys.3.**  
Schemat otrzymywania węgla aktywnych

### 3. CZYNNIKI WPŁYWAJĄCE NA PROCES ADSORPCJI Z ROZTWORU

O przebiegu procesu adsorpcji decydują głównie właściwości adsorbentu, adsorbentu i roztworu oraz temperatura (Rysunek 4).



**Rys.4.**  
Czynniki wpływające na adsorpcję z roztworu

### **Właściwości adsorbentu:**

**Tekstura porowata** (powierzchnia właściwa, dystrybucja objętości porów) – decyduje ona o stopniu usuwania zanieczyszczeń o różnej wielkości. Charakterystyczną cechą węgla aktywnych jest ich duża porowatość i bardzo duża wewnętrzna powierzchnia. W układzie kapilarnym wyróżnia się, na podstawie szerokości porów oraz mechanizmu adsorpcji par i gazów, według IUPAC (The International Union of Pure and Applied Chemistry), następujące kategorie porów [3]:

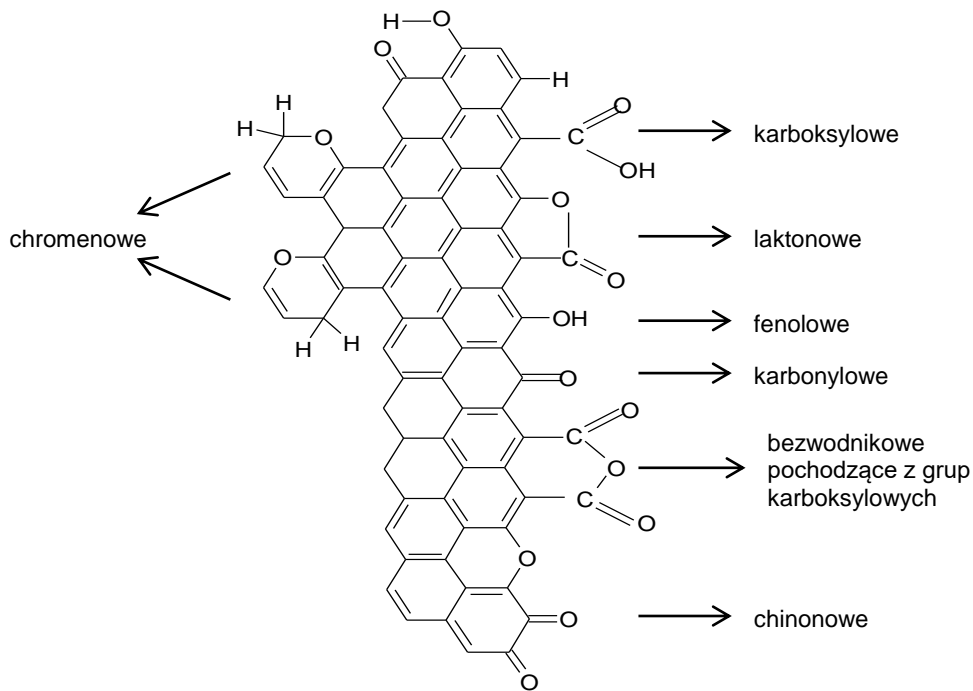
**Makropory** – pory o szerokościach większych niż 50 nm, nie są praktycznie wypełniane objętościowo adsorbentem zgodnie z mechanizmem kondensacji, pełnią jedynie funkcję arterii transportowych.

**Mezopory** – pory o szerokościach w granicach 2 – 50 nm. Wypełnianie ich objętości adsorbentem przebiega zgodnie z mechanizmem kondensacji kapilarnej. Mezopory oprócz znaczącego udziału w adsorpcji, pełnią też rolę arterii transportowych dla adsorbentu.

**Mikropory** – pory o szerokościach mniejszych niż 2 nm, czyli o wymiarach porównywalnych z wymiarami adsorbowanych cząsteczek. Energia adsorpcji w mikroporach jest znacznie większa, ponieważ w tak wąskich porach następuje nakładanie się potencjałów adsorpcyjnych pochodzących od przeciwległych ścian porów, co powoduje szczególnie duże zwiększenie zdolności adsorpcyjnych w obszarze małych ciśnień równowagowych adsorbentu. W mikroporach adsorpcja biegnie zgodnie z mechanizmem ich objętościowego wypełniania.

Węgłe o dużej objętości mikroporów charakteryzują się dużą powierzchnią właściwą i dużą skutecznością w usuwaniu małych cząsteczek, np. fenoli. Węgłe o dużych objętościach mezoporów są skuteczne w usuwaniu większych cząsteczek jak np.: barwniki natomiast węgle makroporowate skuteczne są natomiast w zatrzymywaniu cząsteczek dużych, np. bakterii. Tak, więc zakres wielkości porów węgla aktywnych należy dobierać odpowiednio do wielkości usuwanych cząsteczek.

**Chemiczny charakter powierzchni porów** – o charakterze tym decyduje rodzaj i ilość grup funkcyjnych znajdujących się na powierzchni węgla aktywnych, które zależą od surowca stosowanego do produkcji adsorbentów, sposobu aktywacji oraz rodzaju modyfikacji ich powierzchni. Do najczęściej spotykanych grup funkcyjnych należą grupy zawierające tlen: hydroksylowe, fenolowe, karbonylowe i nadtlenkowe (Rysunek 5). Generalnie przyjmuje się, że utlenienie powierzchni węgla aktywnych zmniejsza stopień sorpcji związków o charakterze kwaśnym, natomiast zwiększa sorpcje związków o zasadowym charakterze.



Rys.5.

Fragment powierzchni węgla aktywnego z tlenowymi grupami funkcyjnymi [4].

**Zawartość składników mineralnych** – Istotną właściwością węgla aktywnych wpływającą na procesy adsorpcji jest zawartość substancji mineralnej. Obecność substancji mineralnej wpływa negatywnie na procesy adsorpcji. Substancja mineralna może blokować pory oraz ze względu na swój hydrofilowy charakter może preferencyjnie adsorbować cząsteczki wody zmniejszając w ten sposób adsorpcję związków organicznych.

#### Właściwości adsorbentu:

Na adsorpcję substancji organicznych z jednoskładnikowych rozcieńczonych roztworów wodnych, wpływ mają następujące właściwości związku: masa cząsteczkowa, wymiar i kształt geometryczny cząsteczek, rodzaj grup funkcyjnych, polarność, rozpuszczalność oraz stała dysocjacji  $pK_a$ . Zaobserwowano, że wzrost masy cząsteczkowej powoduje wzrost adsorpcji wynikający ze zwiększenia powinowactwa cząsteczki o większej masie do powierzchni węgla. Zwiększenie objętości cząsteczki zmniejsza adsorpcję, a wymiar i kształt cząsteczek decydują o tym, jakie pory będą dostępne dla adsorbowanych cząsteczek. Rozpuszczalność zależy od hydrofobowości cząsteczki i zazwyczaj ze wzrostem rozpuszczalności związku maleje adsorpcja. Natomiast stała  $pK_a$ , w przypadku elektrolitów, określa stopień dysocjacji, który jest silnie związany z pH roztworu.

#### Warunki procesu adsorpcji:

### **pH roztworu**

Bardzo ważnym czynnikiem kontrolującym proces adsorpcji słabych elektrolitów i polielektrolitów na węglach aktywnych jest pH roztworu, które wpływa na oddziaływania elektrostatyczne pomiędzy adsorbentem a adsorbentem. Wartość pH roztworu determinuje ładunek na powierzchni węgla oraz dysocjację lub protonowanie elektrolitu. Jeżeli pH roztworu jest mniejsze niż  $pH_{PZC}$  (*pH przy, którym ładunek na powierzchni węgla równy jest zero*) lub  $pH_{IEP}$  (*IEP- zeta potential = 0*), całkowity ładunek na powierzchni adsorbentu będzie dodatni. Przy wyższych pH roztworu ładunek ten będzie ujemny. Wartość pH roztworu wpływa ponadto na dysocjację związku. Jeżeli  $pH > pK_a$ , to elektrolit jest w formie zdysocjowanej. Gdy  $pH < pK_a$ , to występuje w postaci niejonowej, niezdisocjowanej. Uważa się, że pH roztworu ma duże znaczenie w procesie adsorpcji determinując oddziaływania elektrostatyczne pomiędzy adsorbentem a adsorbentem. Rysunek 6 przedstawia przykład zachowania się związku organicznego i powierzchni węgla aktywnego przy różnym pH roztworu.

### **Temperatura**

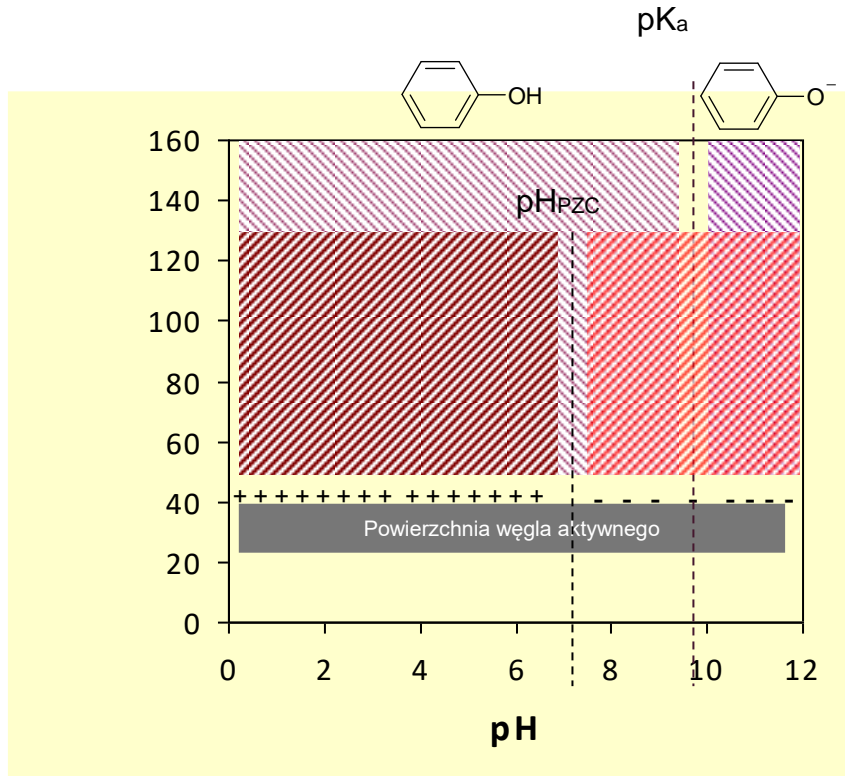
Procesy adsorpcji są procesami spontanicznymi, a zatem należy się spodziewać wzrostu ilości zaadsorbowanej substancji organicznej wraz ze spadkiem temperatury procesu.

### **Kryteria doboru węgla aktywnego do oczyszczania wody**

Ze względu na szerokie spektrum związków organicznych występujących w wodzie przy doborze węgla aktywnego do oczyszczania wody powinno kierować się jego podstawowymi cechami, do których należą wymienione wcześniej: porowatość, charakter chemiczny powierzchni, zawartość substancji mineralnej a ponadto uziarnienie, pojemność sorpcyjna, wytrzymałość mechaniczna na rozkruszanie oraz zdolność do regeneracji [5].

**Uziarnienie** – od tego parametru zależy kinetyka i dynamika sorpcji zanieczyszczeń. Węgla aktywne produkowane są w trzech postaciach, tj. granulowanej, ziarnowej i pyłowej. W przypadku węgla ziarnowego ważnym wskaźnikiem jest ich skład granulometryczny, ma on bowiem wpływ na wielkość oporów złoża i równomierność przepływu strumienia.

**Pojemność adsorpcyjna** wobec określonych związków organicznych – wielkość pojemności wskazuje, jaka ilość substancji organicznych, odniesiona do jednostki masy lub objętości, jest adsorbowana w stanie równowagi adsorpcyjnej, w zależności od założonego (dopuszczalnego) stężenia pozostałego w wodzie oczyszczonej.



**Rys.6.**

Przykład zachowania się fenolu i powierzchni węgla aktywnego przy różnych pH roztworu.

**Wytrzymałość mechaniczna na rozkruszanie i ścieranie** – wskaźnik ten nie ma bezpośredniego wpływu na właściwości adsorpcyjne węgla aktywnego, wpływa jednak istotnie na straty podczas płukania złoża i jego termicznej regeneracji. Przy małej wytrzymałości na rozkruszanie i dużej ścieralności występują trudności podczas eksploatacji. Wpływa to na obniżenie efektywności procesu oraz powoduje podwyższenie kosztów eksploatacji.

**Zdolność regeneracji** – węgle poddaje się regeneracji po wyczerpaniu się ich pojemności adsorpcyjnej, w wyniku zapełnienia się powierzchni porów związkami organicznymi usuniętymi z wody. Regeneracja przywraca własności sorpcyjne z możliwością powtórnego i dalszego użycia.

#### 4. WYKONANIE ĆWICZENIA

*Cel ćwiczenia:*



Celem ćwiczenia jest określenie statycznej pojemności sorpcyjnej węgla aktywnego względem czerwieni Kongo i/lub błękitu metylenowego w funkcji czasu oraz określenie stopnia usunięcia barwników na różnych węglach aktywnych

*Sprzęt:*

Spektrofotometr na obszar UV-Vis z wyposażeniem. Wstrząsarka mechaniczna na 20 stanowisk. pH metr z elektrodą szklaną do pomiaru pH roztworów wodnych. Waga analityczna z dokładnością 0,0001g. Szkło laboratoryjne miarowe, kolby Erlenmayera 100 cm<sup>3</sup> z doszlifowanym korkiem.

*Adsorpcja:*

Do kolb Erlenmayera zawierających 0,050/0,100 g naważki adsorbentu wlewamy po 0,10 dm<sup>3</sup> roztworu wyjściowego. Wartość stężenia wyjściowego podaje prowadzący. Kolby opatrzone korkiem wytrząsamy na wytrząsarce mechanicznej. W odstępach czasu, podanych przez prowadzącego, określamy stężenie roztworu znajdującego się w kolbie. W przypadku, gdy zastosowany węgiel jest bardzo pylisty przed pomiarem stężenia roztwór należy przesączyć, aby usunąć pozostałości adsorbentu, które mogą wpłynąć na wynik pomiaru adsorbancji. Stężenie adsorbentu oznaczamy spektrofotometrycznie przy użyciu spektrofotometru UV-VIS. Stosujemy szklane kuwety o grubości 1 cm. Jako odnośnik stosujemy wodę destylowaną. Na podstawie różnicy stężeń roztworu adsorbentu przed i po adsorpcji określa się ilość zaadsorbowanego związku według wzoru (4.2.1.):

$$a = \frac{(c_o - c_i) \times V}{m} \quad (4.2.1.)$$

gdzie, symbolami  $c_o$  i  $c_i$  –oznaczono odpowiednio stężenie początkowe roztworu i stężenie roztworu po adsorpcji [mg·dm<sup>-3</sup>], V- to objętość stosowanego roztworu [dm<sup>3</sup>], m –masa zastosowanego adsorbentu [g] oraz  $a$  - ilość zaadsorbowanego adsorbentu [mg·g<sup>-1</sup>].

Należy również obliczyć uzyskany stopień usunięcia [%] barwnika korzystając ze wzoru (4.2.2) dane jak wyżej:

$$\% = \frac{(c_o - c_i) \times 100}{C_o} \quad (4.2.2)$$

*Krzywa kalibracji:*

Po nastawieniu prób na określenie pojemności sorpcyjnej należy przystąpić do sporządzenia krzywej wzorcową przedstawiającą zależność absorbancji od stężenia. Do serii kolb miarowych o pojemności 50 cm<sup>3</sup> odmierzamy pipetą kolejno 1, 5, 7, 10, 20, 30, 40 cm<sup>3</sup> roztworu

wyjściowego. Kolby dopełniamy wodą do kreski, mieszamy a następnie mierzymy absorbancję otrzymanych roztworów.

*Uwaga!*

*Od studenta wymagana jest podstawowa wiedza dotycząca obliczenia stężeń roztworów i przeliczania ich na różne jednostki miarowe.*

#### **4. SPRAWOZDANIE**

W sprawozdaniu należy umieścić otrzymaną krzywą kalibracji, nazwę stosowanych węgli, wyjściowe stężenie adsorbentu, naważki adsorbent, czasy wytrąsania oraz wyznaczoną zależność  $a=f(t)$  i stopień usunięcia. Otrzymane wyniki opatrzyć odpowiednim komentarzem.

#### **5. LITERATURA**

- [1] Marsh H., Heintz E.A., Rodriguez-Reinoso F., Introduction to Carbon Technologies, University of Alicante, 1997].
- [2] Jankowska H., Świątkowski A.I, Choma J., Węgiel Aktywny, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 1985.
- [3] S.J.Gregg, K.S.W.Sing. Adsorption, surface area and porosity. Academic Press, London 1982.
- [4] Figueiredo J.L., Pereira M.F.R., Freitas M.M.A., Orfao J.J.M., Modification of the surface chemistry of activated carbons. Carbon 1999,37,1379-1389.
- [5] Dębowski Z., Kryteria doboru węgla aktywnego do oczyszczania wody, Prace Naukowe Głównego Instytutu Górniczo-Koalicyjnego, Katowice, 1994.