



## **Modyfikacja węgla aktywnych z wykorzystaniem pola ultradźwiękowego**

*Ewa Okoniewska, Joanna Lach, Longina Stępnia, Ewa Ociepa*  
*Politechnika Częstochowska*

### **1. Wstęp**

Wykorzystywanie węgla aktywnych zarówno w badaniach naukowych, jak i projektowaniu oraz optymalizacji wielu procesów przemysłowych związane jest z koniecznością ciągłego polepszania ich jakości, a także udoskonalania metod ich otrzymywania [2, 5]. Zdecydowanie istotną i niezwykle interesującą właściwością węgla aktywnego jest to, że jego powierzchnia może być modyfikowana odpowiednio do pożądanej zmiany jego charakterystyki adsorpcyjnej w przypadku węgla produkowanych na zamówienie.

Metody modyfikacji węgla aktywnych można podzielić w zależności od sposobu ich prowadzenia na chemiczne i termiczne. Modyfikacja chemiczna polega na tworzeniu powierzchni węgla aktywnego różnych typów grup powierzchniowych z wykorzystaniem czynnika utleniającego lub redukującego. Modyfikacja chemiczna może być prowadzona w fazie ciekłej lub gazowej. Substancjami często używanymi do utlenienia w fazie ciekłej są kwas azotowy (V), nadtlenek wodoru oraz mieszanina stężonego kwasu azotowego (V) i siarkowego (VI). Ponadto stosuje się wodę chlorową, chloran (I) sodu, dichromian (VI) potasu, mieszaninę chloranu (VII) i dymiącego kwasu azotowego (V) oraz roztwory nadmanganianu potasu i nadsiarczanu amonowego. Z kolei modyfikację gazową prowadzi się tlenem z powietrza, ozonem, para wodną, dwutlenkiem węgla a także tlenkami azotu. Utlenianie gazowe jest nieco mniej skuteczne od utleniania substancjami ciekłymi, ale w tym przypadku można poprawić zarówno kwasowe, jak i zasadowe właściwości po-

wierzchni węgla aktywnego. Ponadto, powierzchnia utlenionego węgla aktywnego nie jest zanieczyszczona ubocznymi produktami reakcji, ponieważ ulegają one desorpcji w trakcie procesu [1, 7–10, 14–16, 18].

Innym sposobem modyfikacji powierzchni adsorbentów węglowych jest impregnacja różnymi związkami organicznym i nieorganicznymi, pokrywaniu olejami, woskami i innymi wielkocząsteczkowymi ciekłymi fazami, chemicznym wiązaniu różnych ligandów oraz osadzeniu czystych zdyspergowanych metali i ich tlenków. Substancjami stosowanymi do impregnacji są związki następujących pierwiastków: miedzi, chromu, srebra, potasu sodu, cynku, manganu oraz niektóre substancje organiczne, jak mieszanina roztworów węglanu tetraaminomiedzi (II), chromianu amonu (VI) i azotu srebra (V). Niekiedy stosuje się również pirydynę, siarczan miedzi (II) oraz mieszaninę wodorotlenków sodu i wapnia, nadmanganianu potasu. Skład roztworu impregnującego zależy przede wszystkim od przeznaczenia i oczekiwanych cech sorbentu, ale również od właściwości nośnika węglowego [4, 16].

Modyfikacja fizyczna polega na działaniu czynnika temperaturowego na tlenki kwasowo-zasadowe, które znajdują się na powierzchni węgla aktywnego. Obecne na powierzchni grupy funkcyjne rozkładają się z wydzieleniem  $\text{CO}_2$  (z grup o charakterze kwasowym) lub  $\text{CO}$  (z grup o charakterze zasadowym) [11, 14, 17].

Inny rodzaj modyfikacji to modyfikacja depozytem węglowym z rozkładu substancji organicznych [17].

W ostatnich latach obserwuje się duże zainteresowanie możliwością zastosowania ultradźwięków w różnych dziedzinach nauki. Szczególnie intensywne badania prowadzone są w obrębie dyscyplin związanych z inżynierią środowiska. Publikowane prace to jednak przede wszystkim wyniki eksperymentów z zakresu sonochemii. Przegląd przeprowadzonych badań wskazuje na możliwość zastosowania ultradźwięków w odwadnianiu osadów [20], w oczyszczaniu wody i do wspomaganie procesów jednostkowych, takich jak koagulacja, ultrafiltracja czy adsorpcja. Wiele uwagi poświęca się również usuwaniu z wody metodą ultradźwiękową zanieczyszczeń biologicznych [12]. Skuteczność technik ultradźwiękowych jest w dużej mierze zależna od sprawności urządzeń wytwarzających energię akustyczną. Prawidłowo przebiegający proces nadźwiękawiania opiera się na właściwym doborze odpowiednich parametrów oraz na wyborze generatora ultradźwiękowego pozwalającego uzyskać wymagane parametry [3, 6, 10, 19].

Informacje literaturowe dotyczące modyfikacji węgla aktywnych za pomocą ultradźwięków i wpływu tego procesu na ich właściwości, jak również na temat samych badań związanych z zastosowaniem energii ultradźwiękowej do usuwania z wody zanieczyszczeń organicznych, jak i nieorganicznych w procesach utleniania są bardzo skromne, gdyż do tej pory bardzo rzadko wykonywano modyfikacje sorbentów w ten sposób [13].

Celem niniejszej pracy było zbadanie wybranych wskaźników technicznych (gęstość nasypowa, liczba jodowa i metylenowa, zawartość popiołu) węgla aktywnych modyfikowanych falą ultradźwiękową.

## **2. Metodyka badań**

Do badań wybrano trzy przemysłowe węgle aktywne, powszechnie stosowane w stacjach uzdatniania wody. Pierwszy z nich, to węgiel WG-12 produkowany przez firmę GRYFSKAND z Hajnówki. ROW 08 Supra to granulowany i uszlachetniony węgiel aktywowany, który można regenerować termicznie. Produkowany jest z torfu metodą parowo-gazową przez holenderską firmę NORIT. Charakteryzuje się dużą objętością porów i znacznym rozmiarem ziaren, co sprawia, że jest powszechnie stosowany do uzdatniania wody pitnej w celu polepszania smaku wody oraz usuwania zapachu, ozonu, chloru i mikrozanieczyszczeń (np. rozpuszczonych substancji organicznych czy pestycydów). Węgiel F-300 to węgiel ziarnowy produkowany przez belgijską firmę CHEMVIRON CARBON.

Badania polegały na pobraniu po 100 g każdego węgla po 4 serie. Przed nadźwiękawianiem przygotowano zlewkę o pojemności 800 cm<sup>3</sup>, do której wsypywano węgiel aktywny. Badane węgle aktywne zalewano wodą destylowaną w ilości 500 cm<sup>3</sup> a następnie próbkę umieszczano w generatorze ultradźwiękowym. Czas nadźwiękawiania wynosił 5; 10; 15 lub 20 minut przy dwóch amplitudach wynoszących 50 i 100%. Po procesie nadźwiękawiania, węgiel aktywny odcedzano z wody, a następnie suszono w temperaturze 145°C do uzyskania stałej wagi. W celu analizy wybranych parametrów technicznych, węgle mielono i przesiewano przez sита o wymiarach oczka 0,2 i 0,079 mm. Zawartość popiołu oznaczono na węglu przesianym przez sito o wymiarach oczka 0,2 mm, resztę oznaczeń wykonano na węglach przesianych przez sito o wymiarach oczka 0,079 mm.

Nadźwiękawianie węgla aktywnych prowadzono w generatorze ultradźwiękowym typu UPS 400 S firmy Hielscher, przeznaczonym do

użytku stacjonarnego. Służy do nadźwiękawiania ośrodków płynnych lub stałych w celu dezintegracji/homogenizacji, odkształceń plastycznych, usuwania lakieru z powierzchni lakierowanych, intensywnego czyszczenia powierzchni oraz do stosowania w sonochemii na skalę laboratoryjną w zwykłych naczyniach.

Wykorzystany w badaniach laboratoryjnych generator ultradźwięków charakteryzował się następującymi parametrami technicznymi:

- moc użyteczna (aktywna): 400 W (300 W w ośrodku wodnym)
- częstotliwość robocza: 24 kHz
- sonotroda: typ H22L,  $\phi$  22 mm
- max. głębokość zanurzenia: 45 mm
- max. amplituda: 60  $\mu\text{m}$
- max. gęstość mocy akustycznej 85  $\text{W}/\text{cm}^2$

Parametry pola ultradźwiękowego wynosiły:

- amplituda 50%  $A=30 \mu\text{m}$   $I= 42,5 \text{ W}/\text{cm}^2$
- amplituda 100%  $A=60 \mu\text{m}$   $I= 8,0 \text{ W}/\text{cm}^2$

O większej energii i natężeniu (intensywności) pola ultradźwiękowego decyduje moc akustyczna, zależna od mocy urządzenia nadźwiękawiającego i stopień transformacji energii elektrycznej w akustyczną (określany sprawnością generatora ultradźwiękowego).

Próbki przygotowane do oznaczenia zawartości popiołu wypalano w piecu muflowym typu FCF 22 SM firmy CZYLOK. Jest to piec przeznaczony do wygrzewania, prażenia, spalania, spopielenia, oznaczeń suchej masy, spiekania materiałów w warunkach laboratoryjnych w sposób ciągły w temperaturze do 950°C.

Oznaczenia wybranych wskaźników technicznych (gęstość nasypowa, liczba jodowa, liczba metylenowa, zawartość popiołu) badanych węgla aktywnych określono według następujących arkuszy:

- gęstość nasypowa – PN-82/C-97555.02
- liczba metylenowa – PN-82/C-97555.03
- liczba jodowa – PN-82/C-97555.04
- zawartość popiołu – PN-82/C-97555.08

W celu przejrzystości nazewnictwa węgla aktywnych wprowadzono następujące oznaczenia.

**Tabela 1.** Oznaczenia węgla aktywnych  
**Table 1.** Determination of activated carbons

Symbol węgla aktywnego	Parametry procesu nadźwiękawiania							
	amplituda 50%				amplituda 100%			
	czas nadźwiękawiania, min							
	5	10	15	20	5	10	15	20
WG-12	W1	W2	W3	W4	W5	W6	W7	W8
ROW 08 Supra	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8
F-300	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8

*Węgle wyjściowe oznaczono odpowiednio:*

*WG-12 – W0*

*ROW 08 Supra – R0*

*F-300 – F0*

### 3. Wyniki badań i ich omówienie

W tabelach 2–4 przedstawiono wyniki badań węgla aktywnych nadźwiękawianych w czasie 5; 10; 15 i 20 minut przy amplitudzie wynoszącej 50 i 100%.

**Tabela 2.** Wskaźniki techniczne węgla aktywnego WG12  
**Table 2.** Technical indicators of WG-12

Wskaźniki techniczne	Węgiel aktywny								
	W0	amplituda 50%				amplituda 100%			
		W1	W2	W3	W4	W5	W6	W7	W8
Gęstość nasykowa, g/dm <sup>3</sup>	476	475	471	468	467	480	478	477	472
Adsorpcja jodu, LJ, mg/g	830	800	810	820	830	790	800	810	820
Adsorpcja błękitu metylenowego, LM	38	36	35	34	33	42	39	38	36
Zawartość popiołu, %	9	8,5	8	7,5	7,5	8,5	8,5	8	8
Ubytek masy, g	–	17,5	18	18	18	18,5	18,5	20	20

**Tabela 3.** Wskaźniki techniczne węgla aktywnego ROW 08 Supra**Table 3.** Technical indicators of ROW 08 Supra

Wskaźniki techniczne	Węgiel aktywny								
	R0	amplituda 50%				amplituda 100%			
		R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8
Gęstość nasypowa, g/dm <sup>3</sup>	417	405	409	410	418	407	416	418	429
Adsorpcja jodu, LJ, mg/g	760	750	770	790	800	840	820	810	800
Adsorpcja błękitu metylenowego, LM	34	35	34	33	32	40	37	35	33
Zawartość popiołu, %	7	5,5	6	6,5	6,5	5	5,5	5,5	6,5
Ubytek masy, g	–	13	18	19	20	20	21	21	21

**Tabela 4.** Wskaźniki techniczne węgla aktywnego F-300**Table 4.** Technical indicators of F-300

Wskaźniki techniczne	Węgiel aktywny								
	F0	amplituda 50%				amplituda 100%			
		F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8
Gęstość nasypowa, g/dm <sup>3</sup>	605	513	514	517	519	592	595	599	601
Adsorpcja jodu, LJ, mg/g	780	870	850	840	830	750	760	770	780
Adsorpcja błękitu metylenowego, LM	26	32	30	28	27	29	27	25	23
Zawartość popiołu, %	5	7,5	6,5	6,5	6	5,5	4,5	4	4
Ubytek masy, g	–	11,5	11,5	12	12	13	13	13	13

Gęstość nasypowa węgla nadźwiewawianych była różna w zależności od rodzaju węgla aktywnych. Dla węgla ROW 08 i F-300, gęstość nasypowa rosła wraz z wydłużającym się czasem nadźwiewawiania, natomiast w przypadku modyfikowanego węgla WG-12 – malała. Jednak

we wszystkich przypadkach badanych węgla aktywnych wartości gęstości nasypowej były nieco niższe w porównaniu z węglami wyjściowymi, ultradźwięki nie wpłynęły znacząco na zmianę tego parametru. W przypadku modyfikacji ultradźwiękami, gdy amplituda wynosiła 100%, gęstość nasypowa dla węgla ROW 08 i F-300 rosła w miarę wydłużania czasu nadźwiękawiania, jednakże wartości te są także nieco niższe niż dla węgla technicznych. Jedynie dla węgla R 8 gęstość nasypowa osiągnęła wartość wyższą od R0. Dla węgla WG-12 gęstość była wyższa niż dla W0, gdy amplituda wynosiła 100%, choć dla węgla W8 wartość ta wynosiła mniej niż dla węgla W0. Dla tej amplitudy wartości gęstości nasypowej malały w miarę wydłużania czasu nadźwiękawiania.

Liczba jodowa była również bardzo zróżnicowana. W przypadku modyfikowanego węgla WG-12 liczba jodowa miała wartości niższe w porównaniu z węglem W0. Zaobserwowano, że wraz ze wzrostem czasu nadźwiękawiania, wartości liczb jodowych także rosły. I tak dla węgla W4 liczba jodowa osiągnęła wartość jak dla węgla W0. W przypadku węgla ROW 08 Supra liczba jodowa rosła wraz z wydłużającym się czasem nadźwiękawiania i osiągnęła wartości wyższe niż dla węgla R0. W przypadku węgla F-300 liczba jodowa dla węgla nadźwiękawianych przy amplitudzie 50% była wyższa niż dla F0, ale malała wraz z wydłużającym się czasem nadźwiękawiania. Amplituda 100% powodowała obniżenie wartości liczb jodowych w miarę wydłużania się czasu nadźwiękawiania.

Wartości liczb metylenowych dla węgla WG-12 i ROW 08 były niewiele niższe w porównaniu z węglami technicznymi i malały wraz z wydłużającym się czasem nadźwiękawiania. Tylko w przypadku węgla ROW 08 (węgiel R1) liczba metylenowa miała wartość wyższą o około 3% od R0. Natomiast dla węgla F-300 liczba metylenowa była wyższa niż F0, choć jej wartości malały wraz z wydłużającym się czasem nadźwiękawiania. Nadźwiękawianie węgla falą ultradźwiękową o amplitudzie 100% podwyższyło wartości liczb metylenowych jedynie dla węgla WG-12 i ROW 08 Supra. Dla węgla F-300 uzyskano wyniki porównywalne z węglem wyjściowym.

Zawartość popiołu węgla modyfikowanych za pomocą ultradźwięków o amplitudzie zarówno 50, jak i 100% w przypadku węgla WG-12 i ROW 08 była niższa niż dla węgla wyjściowych i malała wraz z wydłużającym się czasem nadźwiękawiania. W przypadku węgla F-300 zawartość popiołu dla węgla modyfikowanych (F1–F5) była wyższa niż dla węgla F0. Jedynie dla węgla F6, F7 i F8 wartości te były niższe.

#### 4. Wnioski

1. Najbardziej dostrzegalne zmiany modyfikowanych węgli aktywnych można zaobserwować, gdy amplituda pola ultradźwiękowego wynosił 50%.
2. Zmiany wybranych wskaźników technicznych były najbardziej zauważalne, gdy modyfikacji poddawano węgiel F-300.
3. Modyfikacja węgli aktywnych poprzez nadźwiękawianie przy amplitudzie 100% we wszystkich analizowanych przypadkach nie powodowała dużych zmian w ich wartościach technicznych.

*Pracę wykonano w ramach projektu badawczego BG-401-402/11*

#### Literatura

1. **Bansal R.Ch., Goyal M.:** *Adsorpcja na węglu aktywnym*. WNT, Warszawa, 2009.
2. **Bezak-Mazur E., Adamczyk D.:** *Adsorpcja barwników na świeżym i zregenerowanym węglu WD-extra*. Rocznik Ochrona Środowiska 13, 951–972 (2011).
3. **Breitbach M., Bathen D.:** *Influence of ultrasound on adsorption processes*, Ultrasonics Sonochemistry 8, 277–283 (2011).
4. **Choma J., Kloske M.:** *Otrzymywanie i właściwości impregnowanych węgli aktywnych*, Ochrona Środowiska, 2(73), 3–17 (1999).
5. **Dąbek L., Ozimina E., Picheta-Oleś A.:** *Wpływ właściwości węgli aktywnych na szybkość usuwania wybranych barwników z roztworów w obecności nadtlenu wodoru*. Rocznik Ochrona Środowiska 13, 1023–1042 (2011).
6. **Entezari M.H., Bastami T.R.:** *Influence of ultrasound on cadmium ion removal by sorption process*, Ultrasonics Sonochemistry 15, 48–432 (2008).
7. **Feng Xie, Philips J., Silana J.F., Palma M.C., Menendez J.A.:** *Microcalimetric study of acid sites on ammonia- and acid pretreated activated carbons*, Carbon, 38, 601 (2000).
8. **Figueiredo J.L., Pereira M.F.R., Freitas M.M.A., Orfao J.J.M.:** *Modification of the surface chemistry of activated carbons*, Carbon, 37, 1379 (1999).
9. **Gauden P.A., Terzyk A.P., Rychlicki G., Furmaniak S., Zarębska K., Dudzińska A., Golembiewski R.:** *Badania porowatości materiałów węglowych modyfikowanych na drodze chemicznej*. Konferencja Naukowo-Techniczna, Węgiel aktywny w ochronie środowiska i przemyśle, Częstochowa, 46–53 (2008).



10. **Hakata Y., Roddick F., Fan L.:** *Impact of ultrasonic pre-treatment on the microfiltration of a biologically treated municipal effluent*, Desalination, 283,75–79 (2011).
11. **Haydar S., Moreno-Castilla C., Ferro-Garcia M.A., Carrasco-Marin F., Rivera-Utrillo J.:** *Regularities in the temperature-programmed desorption spectra of CO<sub>2</sub> and CO from activated carbons*, Carbon, 38, 1215 (2000).
12. **Heng L., Jun N., Wen-jie H., Guibai L.:** *Algae removal by ultrasonic irradiation-coagulation*, Desalination, 239, 191–197 (2009).
13. **Kusiak M., Okoniewska E., Stępiak L., Stańczyk-Mazanek E.:** *The effect of ultrasounds on the effectiveness of organic compounds adsorption from water*, Polish Journal of Environmental Studies, Vol.20 nr 4A, 195–200 (2011).
14. **Lach J., Ociepa E.:** *The influence of high-temperature modification of activated carbon on the effectiveness of removing Cr(III) and Cr(VI) from water*, Environment Protection Engineering, 30 (4), 81–89 (2004).
15. **Mac Donald J.A., Evans M.J.B., Liang S., Meech S.E., Norman P.R., Pears L.:** *Chlorine and oxygen on the carbon surface*, Carbon, 38, 1825 (2000).
16. **Okoniewska E., Lach J., Ociepa E.:** *Removal of manganese and phenol from water on modified activated carbons*, Polish Journal of Environmental Studies, vol.16, Na 2A, Part II, 191–194 (2007).
17. **Repelewicz M., Choma J.:** *Badanie fizykochemicznych właściwości chemicznie modyfikowanych węgla aktywnych*. Konferencja Naukowo-Techniczna, Węgiel aktywny w ochronie środowiska i przemyśle, Częstochowa, 43–55 (2004).
18. **Repelewicz M., Choma J.:** *Fizykochemiczne właściwości niemodyfikowanych i chemicznie modyfikowanych węgla aktywnych na przykładzie węgla WG-12*. Konferencja Naukowo-Techniczna, Węgiel aktywny w ochronie środowiska i przemyśle, Częstochowa, 169–180 (2006).
19. **Stępiak L.:** *Zastosowanie pola ultradźwiękowego do wspomaganie procesu koagulacji w uzdatnianiu wody*, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa, 2006
20. **Zawieja I., Wolski P.:** *Wpływ mocy procesora ultradźwiękowego na biodegradowalność osadów ściekowych*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection), 13, 1719–1730 (2011).

## **Modification of Activated Carbons with Ultrasonic Field**

### **Abstract**

Technical activated carbons WG-12, ROW 08 Supra and F-300 have been modified using ultrasonic field. Firstly was examined the activated carbon WG-12 produced by GRYFSKAND of Hajnówka in Poland. ROW 08 Supra is granulated and refined activated carbon, which can be thermally regenerated. It is produced from peat by Dutch company NORIT by the use of steam-gas method. The carbon is characterized by a large volume of pores and large size of the grains, which makes, that is commonly used for drinking water treatment in order to enhance the taste of the water and remove the odor, chlorine, ozone and micropollutants (e.g., dissolved organic substances or pesticides). The carbon F-300 is produced by the Belgian company CHEMVIRON CARBON.

Sonication of activated carbons was carried out in an ultrasonic generator UPS 400 S Hielscher's designed for stationary use. The modification of activated carbons by sonication was made as follows: the test coals were filled with distilled water in an amount of 500 cm<sup>3</sup> and treated by ultrasonic field for 5, 10, 15 and 20 minutes. Two series of tests were performed with amplitudes equal 50 and 100%.

After sonication process, activated carbons were dried at 145°C to obtain of constant weight. Then, an analysis of selected technical indicators such as bulk density, iodine number, the number of the methylene and the ash content according to the PN were made.