

OCENA SKUTECZNOŚCI PROCESU ADSORPCJI W USUWANIU SUBSTANCJI HUMUSOWYCH Z WODY

Jadwiga Kaleta^{1*}, Alicja Puszkarewicz¹, Dorota Papciak¹

¹ Zakład Oczyszczania i Ochrony Wód, Wydział Budownictwa, Inżynierii Środowiska i Architektury, Politechnika Rzeszowska im. I. Łukaszewicza, al. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów

* Autor do korespondencji e-mail: jkaleta@prz.edu.pl

STRESZCZENIE

W artykule przedstawiono wyniki badań laboratoryjnych dotyczących możliwości wykorzystania węgla aktywnych produkcji polskiej (WD-ekstra, WG-12, WG-15, AG-5 i DTO) do usuwania substancji humusowych z wody. Celem przeprowadzonych badań było ilościowe sformułowanie procesu adsorpcji, oraz ustalenie wpływu różnych czynników na jego przebieg. Nakreślone w celu pracy zadania próbowano rozwiązać posługując się modelowymi układami doświadczalnymi. Jako adsorbent stosowano roztwór modelowy zawierający substancje humusowe w ilości 20 mg/dm³. Procesy adsorpcji prowadzone w układzie porcjowym najlepiej opisywały izotermy Freundliha. Na podstawie izoterm wyliczono zdolność adsorpcyjną testowanych węgla aktywnych. Warunki przepływowe realizowano metodą filtracji kolumnowej. Na podstawie uzyskanych wyników sporządzono krzywe przebiecia – izoplany, które posłużyły do wyznaczenia pojemności adsorpcyjnych w warunkach przepływowych. Największe wartości pojemności sorpcyjnych wyznaczone zarówno w warunkach nieprzepływowych jak i przepływowych posiadały węgle WD – ekstra (7,71 mg/g) i DTO (7,40 mg/g). Krzywe wyjścia (izoplany) wykorzystano również do określenia strefy przenikania masy (wysokości frontu adsorpcji) oraz do obliczenia prędkości przesuwania się strefy wymiany masy.

Słowa kluczowe: substancje humusowe, usuwanie, proces adsorpcji, węgle aktywne

EVALUATION OF THE ADSORPTION PROCESS EFFICIENCY IN REMOVING HUMIC SUBSTANCES FROM WATER

ABSTRACT

The paper presents the results of laboratory tests on possibility of utilizing active carbons produced in Poland (WD-ekstra, WG-12, WG-15, AG-5 and DTO) for removing humic substances from water. The objective of the tests was to arrive at a quantitative formulation of the adsorption process, as well as determine the effect of various factors on process course. An attempt was made to solve the tasks set in the study purpose using model experimental setups. A model solution with humic substances in the concentration of 20 mg/dm³ was employed. The processes of adsorption conducted in a batch mode were best described by Freundlich isotherms. The adsorption capacity of the tested active carbons was calculated on the basis of the isotherms. The flow conditions were created with columnar filtration method. On the basis of the obtained results, the breakthrough curves, so-called iso-planes, were prepared and served to determine the adsorption capacities in flow conditions. The WD-extra (7.71 mg/g) and DTO (7.40 mg/g) carbons exhibited the highest values of adsorption capacities, as determined in both non-flow and flow conditions. The exit curves (iso-planes) were also utilized to determine the mass penetration zone (the adsorption front height), as well as to calculate the rate of mass-exchange zone advance.

Keywords: humic substances, removal, adsorption process, activated carbons

WSTĘP

Do zanieczyszczeń wód pochodzenia naturalnego zalicza się substancje humusowe (SH), pochodzące z huminifikacji szczątków roślinnych i zwierzęcych [Krupińska, 2012; Oleksiak i Stępiak 2013].

Pomimo wieloletnich badań nie udało się jednoznacznie określić budowy oraz właściwości związków humusowych.

W wodach naturalnych SH mogą występować w formie rozpuszczonej, koloidalnej i jako domieszki nierozpuszczalne, a zależy to w znacznej mierze od odczynu wody. W środowisku kwaśnym lub obojętnym występują głównie jako ujemne koloidy, w alkaliach przyjmują postać zdysocjowaną [Dąbrowska L, 2016].

Do wód powierzchniowych SH przedostają się głównie podczas splywu powierzchniowego z terenów bagiennych i torfowisk i występują najczęściej w ilościach od kilku do kilkunastu mg/dm³. Natomiast w niektórych wodach stojących ich stężenie może sięgać nawet 500 g/m³.

Wody podziemne zanieczyszczane są związkami humusowymi w wyniku ługowania ich z gleb bogatych w próchnicę oraz z brunatnowęglowych formacji [Pisarek i Głowacki, 2015]. W podziemnych barwnych wodach miocenijskich pochodzących z terenu Warszawy i jej okolic stężenie kwasów humusowych było bardzo zróżnicowane i wynosiło od 9,62 do 20,06 mg/dm³ [Perchuć i Ziółkowska, 1995]. SH obniżają odczyn (pH) i wartość potencjału oksydacyjno – redukcyjnego (Eh) wody, stwarzając zwłaszcza w wodach podziemnych warunki redukcyjne. W wyniku biologicznej redukcji Fe(III) i Mn(IV), towarzyszącej utlenianiu SH powstają rozpuszczalne związki Fe(II) i Mn(II) wykazujące dużą stabilność chemiczną. Trwałe kompleksy metaloorganiczne, szczególnie z Fe(II) są przyczyną wysokiej barwy wody [Perchuć, 2003].

SH działają jako sorbenty metali ciężkich oraz niebezpiecznych związków organicznych takich jak: pestycydy, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, ftalany i inne. Ponadto wchodzi w trwałe połączenia z cząstkami koloidalnymi, nadając im charakter hydrofilowy i zwiększając ich stabilność. Mogą także działać jako koloidy ochronne w stosunku do zoli wodorotlenku żelaza i glinu [Dębska i inni, 2014; Kaleta, 2009].

Czyste formy SH występujące w wodach w ilościach poniżej 100 mg/dm³ są nieszkodliwe dla ludzi i zwierząt [Nawrocki i Biłozor 2010].

Właściwości toksyczne mogą wykazywać niektóre połączenia metaloorganiczne i/lub uboczne produkty procesów utleniania i chlorowania stosowanych w technologii wody. Ponadto SH w znaczący sposób obniżają wskaźniki organoleptyczne wody (smak, zapach) [Oleksiak i Stępiak, 2013].

Oznaczeniami, które korelują z zawartością SH w wodzie są: barwa, utlenialność, ogólny węgiel organiczny (OWO) oraz absorbancja UV (przy długości fali 254 nm) [Perchuć, 2003; Kaleta, 2009].

Jednym ze sposobów usunięcia SH z wody jest proces adsorpcji [Kołodziej i inni, 2008]. Najdoskonalszymi adsorbentami materii organicznej są węgle aktywne. Dobrymi właściwościami w stosunku do SH okazały się: dolomity, tlenki żelaza [Nawrocki i Biłozor, 2010], aktywny tlenek glinu [Świdzka – Bróz i Kowal, 2009], złoża marmurkowe impregnowane polielektrolitami kationowymi [Bob i inni, 2001], kaolinit modyfikowany jonami glinu [Smeck, 1994], klinoptylolit [Kaleta, 2006 a]. Jednak przy adsorbowaniu dużych cząstek, jakimi są SH może wystąpić efekt blokowania mikroporów adsorbenta, dlatego w badaniach technologicznych powinno się każdorazowo dobrać jego rodzaj [Kaleta, 2006 a].

Wstępne utlenianie chemiczne powoduje rozfrakcjonowanie i transformację SH, w wyniku czego powstają formy bardziej podatne na proces adsorpcji i biodegradacji [Nawrocki i Biłozor, 2010; Han i inni, 2003; Lorenc-Grabowska i Gryglewicz, 2004].

Celem przeprowadzonych badań laboratoryjnych było wyznaczenie pojemności sorpcyjnych pięciu węgla aktywnych oraz ocena ich właściwości pod kątem usuwania substancji humusowych.

MATERIAŁY I METODY

Roztwór wyjściowy (modelowy) substancji humusowych sporządzano dodając do wody destylowanej kwas humusowy firmy Fluka. Stężenie substancji humusowych, które wynosiło 20 mg/dm³ wyznaczano w sposób pośredni poprzez oznaczenie barwy i utlenialności. Oznaczenia te wykonywano zgodnie z obowiązującymi w Polsce normami.

Do badań zastosowano granulowane węgle aktywne WD-ekstra, WG-12, WG-15, AG-5 i DTO produkowane przez firmę Gryfskand (tab. 1).

Kinetykę procesu adsorpcji wyznaczano przy dawce węgla wynoszącej 1 g/dm³. Do sze-

Tabela 1. Charakterystyka granulowanych węgla aktywnych**Table 1.** Characteristic of activated carbons

Parametr	Jednostka	WD-ekstra	WG-12	WG-15	AG-5	DTO
Masa nasypowa	g/dm ³	390–410	438	427	390–410	360–380
Powierzchnia właściwa (BET, N ₂)	m ² /g	950–1050	1250	980	950–1050	-
Liczba jodowa	mg/g	900–1000	1160	1090	900–1000	min 750
Liczba metylenowa	cm ³	min 22	35	32	min. 25	min 50
Zakres uziarnienia	mm	1,0–1,5	-	-	0,75–1,2	-
Współczynnik jednorodności		1,2	-	-	1,2	-
Sumaryczna objętość porów	cm ³ /g	0,85–0,95	-	-	0,8–0,9	-
Adsorpcja fenolu	%	4–5	4	-	-	-

regu kolbek stożkowych zawierających po 300 cm³ roztworu modelowego dodawano odpowiedni sorbent i wstrząsano przez 10, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 100, 120 i 180 min. Czas klarowania wynosił 1 godzinę. Parametr ten zoptymalizowano we wstępnych testach technologicznych. Oznaczenia kontrolne wykonywano w zdekantowanych roztworach.

Wpływ odczynu pH roztworów adsorptywów na proces adsorpcji badano stosując adsorbenty i ich dawki jak przy wyznaczaniu kinetyki adsorpcji. Wartości odczynu pH zmieniano od 5,0 do 10,0. Czas wytrząsania wynosił 30 min., a czas sedimentacji 1 godzinę.

W celu wyznaczenia izoterm adsorpcji do 8 kolbek stożkowych zawierających po 300 cm³ roztworu modelowego dodawano wzrastające dawki adsorbentów. W próbkach ustalano temperaturę na poziomie 15°C, osłanianie je materiałem izolacyjnym i wytrząsano przez 30 min. Następnie pozostawiano je na 1 godzinę, dekantowano i wykonywano oznaczenia kontrolne.

Warunki dynamiczne realizowano metodą filtracji kolumnowej. Kolumny adsorpcyjne wykonane były ze szkła organicznego o średnicy 32 mm. Wysokość wypełnienia wynosiła 700 mm, a ilości adsorbentów w kolumnie wynosiły odpowiednio: WD – ekstra 210 g, WG-12: 245 g, WG-15: 239 g, AG-5: 210 g i DTO 202 g. Filtrację prowadzono z góry do dołu. Na początku każdego cyklu filtracyjnego zmieniano prędkości filtracji (wynosiły one kolejno: 6, 8, 12, 18 i 20 m/h) i ustalano prędkość optymalną. Do dalszych badań w danym cyklu stosowano prędkość filtracji 20 m/h. Po każdej godzinie pracy złoża pobierano próbki do wykonania oznaczeń kontrolnych. Filtracja trwała każdorazowo do momentu wyczerpania złoża, tj. takiego punktu, w którym stężenie w wycieku zrówna się ze stężeniem roztworu początkowego.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Roztwór modelowy zawierający substancje humusowe (SH) charakteryzował się następującymi parametrami:

- odczyn pH = 7,00,
- barwa 130 gPt/m³,
- utlenialność 16,0 mgO₂/dm³.

Badania kinetyki adsorpcji z zastosowaniem stałych dawek węgla wynoszących 1 g/dm³ dostarczyły informacji, że proces przebiega dość szybko. Całkowita równowaga adsorpcyjna ustalała się po 2 h, ale proces przebiegał z największą intensywnością w ciągu 20–30 min. W dalszych badaniach jako optymalny czas kontaktu przyjęto 30 min (tab. 2).

Odczyn pH roztworu adsorptywu miał pewien wpływ na proces adsorpcji. Zauważono pogorszenie efektywności przy odczynach pH powyżej 8,0 (tab.3).

Całkiem przeciwną zależność zaobserwowano w procesie adsorpcji SH na mezoporowatym węglu aktywnym zmodyfikowanym poprzez obróbkę kwasem azotowym. Wygenerowane w ten sposób grupy jonowymienne na powierzchni węgla i wprowadzone na drodze wymiany jonowej kationy wapnia i żelaza przyczyniły się do naładowania powierzchni węgla ładunkiem dodatnim przy odczynie niższym od 12,0. Badania wykazały jednak, że wraz ze spadkiem odczynu roztworu adsorpcja SH malała. Zjawisko to Lorenc-Grabowska i Gryglewicz [2004] tłumaczą w następujący sposób. W miarę obniżania odczynu pH roztworu kwasy humusowe wykazują tendencję do związania się w wyniku tworzących się wiązań wodorowych, które są odpowiedzialne za łączenie się cząstek SH z utworzeniem aglomeratów o dużych wymiarach. Znaczne zwiększenie wielkości cząstek prowadzi do obniżenia wielkości adsorpcji (efekt sita molekularnego) [Lorenc-Grabowska i Gryglewicz, 2004].

Tabela 2. Wpływ czasu kontaktu na proces adsorpcji**Table 2.** Effect of contact time on adsorption process

Czas kontaktu, min	WD-ekstra		WG-12		WG-15		AG-5		DTO	
	barwa	utlenialność	barwa	utlenialność	barwa	utlenialność	barwa	utlenialność	barwa	utlenialność
10	120	14,4	124	14,8	122	14,2	126	15,2	125	14,9
20	114	13,7	119	14,2	115	13,8	122	14,5	117	13,9
30	101	11,9	117	13,9	112	13,3	118	14,1	112	13,2
60	99	11,3	115	13,8	110	12,9	116	13,8	111	13,2
80	98	11,0	114	13,7	109	12,8	115	13,8	110	12,9
100	97	10,9	113	13,5	108	12,7	114	13,7	109	12,8
120	97	10,9	113	13,5	107	12,6	113	13,5	108	12,7
180	98	10,9	113	13,5	108	12,6	114	13,6	109	12,7

Tabela 3. Wpływ odczynu pH na efektywność procesu adsorpcji**Table 3.** The effect of model-solution pH on the adsorption process

Odczyn pH	WD-ekstra		WG-12		WG-15		AG-5		DTO	
	barwa	utlenialność	barwa	utlenialność	barwa	utlenialność	barwa	utlenialność	barwa	utlenialność
5,0	102	12,0	116	13,8	112	13,3	118	14,0	112	13,1
6,0	101	11,9	116	13,8	112	13,3	117	13,9	111	13,1
7,0	101	11,9	117	13,9	112	13,3	118	14,1	112	13,2
8,0	108	12,8	119	14,3	115	13,8	122	14,5	115	13,8
9,0	110	12,9	120	14,4	117	13,9	122	14,5	115	13,9
10,0	109	12,9	120	14,4	117	13,9	123	14,6	116	13,9

Według innych autorów mechanizm adsorpcji SH na węglach aktywnych i wpływ odczynu pH roztworu adsorptywu na proces można tłumaczyć w następujący sposób. Adsorpcja SH zachodzi w wyniku przyciągania elektrostatycznego grup funkcyjnych lub oddziaływania sił międzycząsteczkowych między hydrofobowymi fragmentami (alifatycznymi łańcuchami i aromatycznymi pierścieniami) a adsorbentem i zależy charakteru jego powierzchni oraz potencjału elektrokinetycznego. Potencjał elektrokinetyczny węgla aktywnych posiada wartości dodatnie lub ujemne w zależności od pH roztworu podczas gdy potencjał elektrokinetyczny SH jest ujemny. W przypadku gdy powierzchnia adsorbentu i sorbowane zanieczyszczenia mają jednoimienne ładunki adsorpcja zachodzi poprzez mostkowanie wielowartościowymi kationami. Wartość bezwzględna potencjału elektrokinetycznego SH, który jest ujemny, maleje wraz ze wzrostem odczynu pH i ilości zasorbowanych kationów metali [Świdarska i Anielak, 2004].

Skuteczność procesu adsorpcji prowadzonego z warunkach statycznych zależała od dawek węgla aktywnych (tab. 4) i była niewielka. Obniżenie parametrów kontrolnych jakimi były barwa

i utlenialność przy maksymalnej zastosowanej dawce poszczególnych węgli wahały się odpowiednio w granicach 16,2–33,8% (barwa) i 19,4–38,8% (utlenialność).

Barwa i utlenialność okazały się parametrami, które są ze sobą w ścisłej korelacji. Jako wskaźnik SH w dalszych obliczeniach i analizach przyjęto utlenialność.

Uzyskane wyniki opisano równaniami podstawowych izoterm: Freundlicha, Langmuira i BET. Zachodzące procesy najlepiej opisywał model adsorpcji Freundlicha. O wyborze równania Freundlicha decydowały wysokie współczynniki korelacji R^2 wahające się w zależności od rodzaju węgla od 0,91 do 0,95.

Równanie Freundlicha ma następującą postać, wzór (1):

$$X/m = K \times C^{1/n} \quad (1)$$

gdzie: ilość usuniętych związków powodujących utlenialność X wyliczono z różnicy stężenia początkowego C_0 (mg/l) i stężenia równowagowego C (mg/l);
 m jest to masa adsorbenta (g/l);
 K i n to stałe izotermy.

Tabela 4. Wpływ dawek adsorbentów na usuwanie substancji humusowych
Table 4. The effect of dose adsorbents on the humic substances adsorption process

Dawka węgla, g/dm ³	WD-ekstra		WG-12		WG-15		AG-5		DTO	
	barwa	utlenialność	barwa	utlenialność	barwa	utlenialność	barwa	utlenialność	barwa	utlenialność
0,3	115	13,8	122	14,5	120	14,4	128	15,3	126	14,8
0,5	113	13,6	120	14,4	118	14,1	125	14,9	120	14,2
0,7	109	12,8	119	14,3	115	13,8	121	14,5	117	13,9
1,0	101	11,9	117	13,9	112	13,3	118	14,1	112	13,2
1,5	97	11,0	114	13,7	110	12,9	114	13,7	110	12,9
2,0	89	10,2	112	13,4	108	12,7	111	13,2	108	12,8
2,5	86	9,8	110	12,9	107	12,6	110	12,9	107	12,7
3,0	86	9,9	109	12,9	106	12,5	109	12,9	107	12,7

Po zlogarytmowaniu równanie Freundlicha przyjmuje postać liniową, równanie (2):

$$\log (X/m) = \log K + (1/n) \times \log C \quad (2)$$

Izotermie Freundlicha wyznaczono w formie liniowej, aproksymowano je metodą najmniejszych kwadratów, opisano równaniami matematycznymi i na ich podstawie wyznaczono stałe K i n oraz obliczono pojemności adsorpcyjne (rys. 1, tab. 5).

Analizując przebieg izoterm (rys. 1) można stwierdzić, że węgle aktywne WG-ekstra i DTO są znacznie lepszymi adsorbentami od pozostałych adsorbentów. Wyliczone na podstawie izoterm wartości pojemności sorpcyjnych zestawiono w tabeli 6.

Badania przeprowadzone w warunkach dynamicznych opisano izopleanami (krzywymi przebiecia) (rys. 2).

W początkowym okresie pracy filtrów adsorpcyjnych zmniejszenie substancji humusowych

wyrażone za pomocą utlenialności wahało się od 80% dla węgla AG-5 do 89% dla węgla WD-ekstra.

Sporządzone izopleany opisano następującymi równaniami matematycznymi (3, 4, 5, 6, 7):

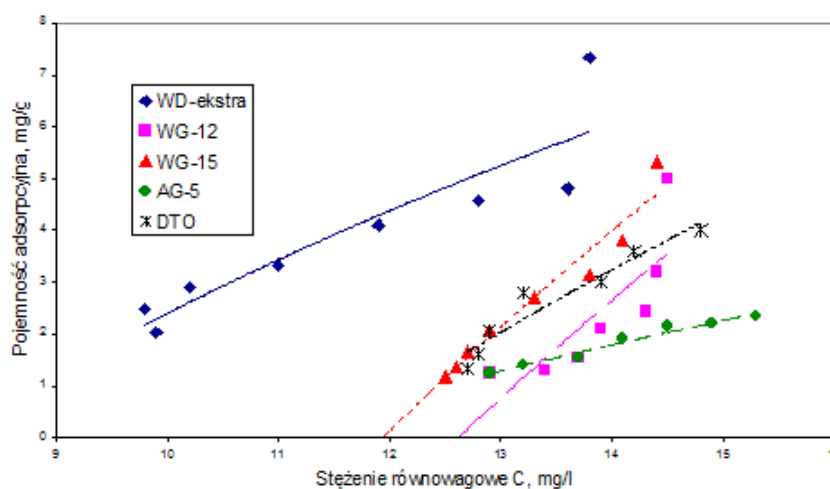
WD-ekstra:

$$y = -2E-06x^3 + 0,0006x^2 + 0,0493x + 2,4270, \quad (3)$$

$$R^2 = 0,9982$$

Tabela 5. Stałe izoterm adsorpcji Freundlicha
Table 5. Constants of Freundlich adsorption isotherms

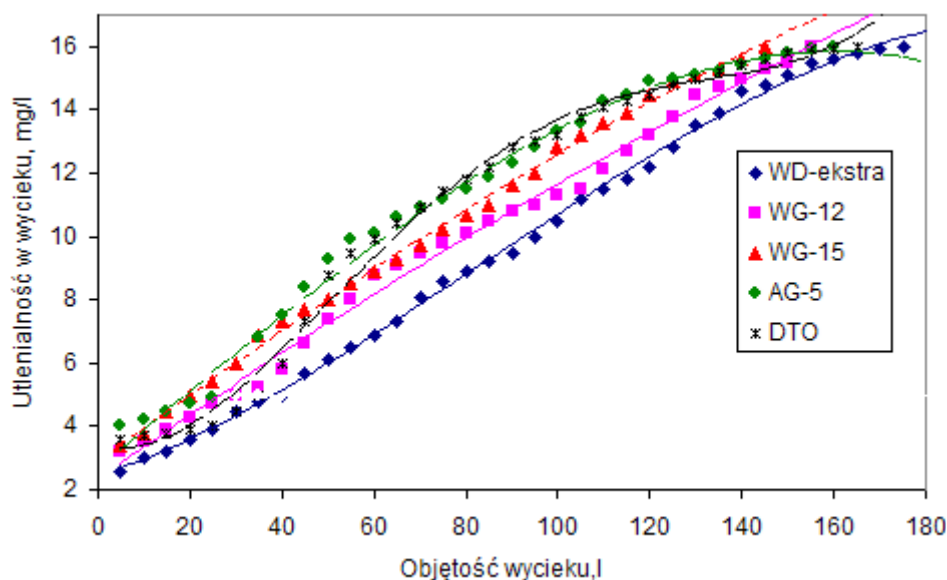
Rodzaj węgla	Stałe izoterm Freundlicha		Współczynnik korelacji R ²
	K	N	
WD-ekstra	9,300×10 ⁻³	0,4082	0,9122
WG-12	8,035×10 ⁻¹¹	0,1066	0,9538
WG-15	4,235×10 ⁻⁹	0,1279	0,9512
AG-5	3,931×10 ⁻⁵	0,2424	0,9554
DTO	3,953×10 ⁻⁷	0,1657	0,9116



Rys. 1. Izotermie adsorpcji (wyrażone jako utlenialność)
Fig. 1. Adsorption isotherms

Tabela 6. Pojemności adsorpcyjne węgla aktywnych
Table 6. Adsorption capacities of used activated carbons

Rodzaj węgla aktywnego	Pojemności adsorpcyjne, mg/g		
	Warunki przepływowe		Warunki nieprzepływowe PAs
	Użyteczne, PAu	Całkowite, PAc	
WD-ekstra	2,38	7,71	3,9639
WG-12	1,47	5,71	1,0600
WG-15	0,99	5,31	1,0980
AG-5	1,64	6,78	1,0368
DTO	2,06	7,40	1,2547



Rys. 2. Krzywe przebiecia (izoplany) adsorpcji
Fig. 2. Adsorption breakthrough curves (isoplanes)

WG-12:
 $y = -2E-07x^3 - 0,0001x^2 + 0,1047x + 2,3234,$ (4)
 $R^2 = 0,9938$

WG-15:
 $y = -4E-0,7x^3 - 3E-0,5x^2 + 0,1038x + 2,9342,$ (5)
 $R^2 = 0,9980$

AG-5:
 $y = -2E-06x^3 + 7E-06x^2 + 0,1227x + 2,6749,$ (6)
 $R^2 = 0,9901$

DTO:
 $y = 1E-07x^4 - 4E-05x^3 + 0,0043x^2 - 0,0394x + 3,420,$ (7)
 $R^2 = 0,9924$

Wykorzystując wyznaczone izoplany obliczono całkowitą PAc i użyteczną PAu pojemność sorpcyjną, ustalając punkt przebiecia złoża na po-

ziomie $5,0 \text{ mgO}_2/\text{dm}^3$, a punkt wyczerpania $16,0 \text{ mgO}_2/\text{dm}^3$ (tab. 4).

Obliczenia wykonano zgodnie ze schematem przedstawionym na rys.3.

Całkowitą pojemność adsorpcyjną PAc (mg/g), badanych materiałów wyznaczono według wzoru (8):

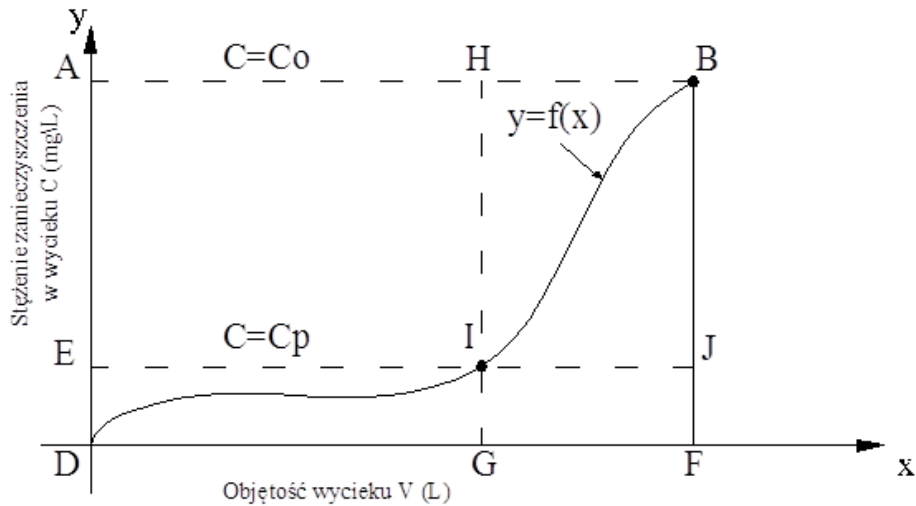
$$P_{Ac} = O_c : M \quad (8)$$

gdzie M jest to masa adsorbentu w złożu filtracyjnym [g].

Całkowitą ilość zatrzymanego w złożu zanieczyszczenia O_c , obliczono ze wzoru (9):

$$O_c = P_{DFBA} - P_{DFB} = P_{DFBA} - \int_D^F f(x) \quad (9)$$

gdzie P_{DFBA} jest to pole obrazujące ilość związków wprowadzonych do układu filtra-



Rys. 3. Rysunek pomocniczy do obliczenia całkowitej i użytecznej pojemności adsorpcyjnej [Kaleta, 2006 b]
 Fig. 3. Supporting drawing for calculation of total and usable adsorptive capacity [Kaleta, 2006 b]

cyjnego (do punktu wyczerpania złoża, $C=C_0$),
 P_{DFB} jest to pole obrazujące ilość związków, które nie zostały zatrzymane na złożu (do punktu wyczerpania złoża, $C=C_0$).

Użyteczną pojemność adsorpcyjną PAu (g/kg) obliczono według wzoru (10):

$$PAu = Ou : M \text{ [mg/g]} \quad (10)$$

Ilość zanieczyszczenia zatrzymanego do punktu przełamania Ou obliczono według wzoru (11):

$$Ou = P_{DGHA} - P_{DGI} = P_{DGHA} - \int_D^G f(x) \quad (11)$$

gdzie P_{DGHA} jest to pole obrazujące ilość związków wprowadzonych do układu filtracyjnego (do punktu przebicia złoża, $C=C_p$),
 P_{DGI} jest to pole obrazujące ilość związków, które nie zostały zatrzymane na złożu (do punktu przebicia złoża, $C=C_p$).

Pojemności adsorpcyjne wyznaczone zarówno w warunkach statycznych jak i dynamicznych osiągnęły najwyższą wartość dla węgla WD-ekstra. Nieco gorsze, ale zadawalające wyniki uzyskano dla węgla DTO.

Wyznaczone w badaniach prowadzonych w warunkach przepływowych izoplany, zwane również krzywymi wyjścia posłużyły do określenia strefy przenikania masy, którą obliczono stosując równanie Michaela i Treybala (12):

$$H_0 = H \frac{t_w - t_p}{t_w - (1-\phi) \times (t_w - t_p)} \quad (12)$$

gdzie: H_0 – wysokość frontu adsorpcji, cm,
 H – wysokość złoża adsorbentu, cm,
 t_w – czas pracy złoża do punktu wyczerpania, min,
 t_p – czas pracy złoża do punktu przebicia, min,
 ϕ – współczynnik sferyczności krzywych wyjściowych wyliczono poprzez podzielenie powierzchni prostokąta HBIJ – $\int_G^F f(x) dx$ przez powierzchnię prostokąta HBIJ (rys.3)

Prędkość przesuwania się strefy wymiany masy u (cm/min) obliczono wg wzoru (13):

$$u = H_0 / (t_w - t_p) \quad (13)$$

Z krzywych wyjścia (izoplany) odczytano czas pracy złoża do punktu przebicia t_p i do wyczerpania t_w oraz wyznaczono współczynnik sferyczności krzywych wyjściowych ϕ , a następnie wyliczono wysokość frontu adsorpcji H_0 oraz prędkość przesuwania się strefy wymiany masy u (tab. 7).

Najlepszymi właściwościami adsorpcyjnymi charakteryzują się węgle aktywne posiadające przeciętnie niższe wysokości warstwy wymiany masy H_0 oraz najmniejsze prędkości ich przesuwania wzdłuż wysokości złoża. Biorąc pod

Tabela 7. Wysokość frontu adsorpcji oraz prędkość przesuwania się strefy wymiany masy**Table 7.** The heights of adsorption fronts and the mass exchange moving rates

Rodzaj węgla	Współczynnik sferyczności krzywych wyjściowych, φ	Wysokość frontu adsorpcji H_0 , cm	Prędkość przesuwania się frontu wymiany masy u , cm/min
WD-ekstra	0,350	101,259	0,0863
WG-12	0,394	104,069	0,0907
WG-15	0365	133,204	0,1002
AG-5	0,313	128,546	0,0931
DTO	0,433	99,536	0,0721

uwagę te kryteria najlepszymi do adsorpcji SH okazały się węgle WD-ekstra i DTO. Węgłe te, a głównie węgiel WD-ekstra posiadały również największe pojemności adsorpcyjne.

Wysokość frontu adsorpcji w przypadku wszystkich testowanych węgli była większa od wysokości warstwy znajdującej się w kolumnie filtracyjnej. Fakt ten świadczy o niewielkiej skuteczności procesu adsorpcji, co potwierdzają wyznaczone wartości pojemności adsorpcyjnych.

WNIOSKI

- Całkowita równowaga adsorpcyjna pomiędzy adsorbentami a adsorptywem ustalała się w ciągu 1 godziny, ale proces zachodził najintensywniej w ciągu pierwszych 20–30 minut.
- Wartość odczynu pH roztworów adsorptywów miała pewien wpływ na proces adsorpcji. Adsorpcja substancji humusowych zachodziła najlepiej w środowisku o odczynie pH w granicach 5 – 7. Przy pH powyżej 8,0 zauważono pogorszenie efektywności procesu adsorpcji.
- Izoterma Freundlicha najlepiej opisywała zachodzące procesy adsorpcji. Analiza stałych tej izotermy wykazała, że najlepszymi adsorbentami są węgle aktywne WD-ekstra i DTO. Podobną zależność potwierdziły pojemności adsorpcyjne wyznaczone w warunkach statycznych.
- Całkowite pojemności adsorpcyjne węgli aktywnych w stosunku do SH wyznaczone w warunkach przepływowych wahały się w granicach od 5,31 dla węgla WG – 15 do 7,71 mg/g dla węgla WD – ekstra.
- Biorąc pod uwagę wysokości frontów adsorpcji i prędkości przesuwania się strefy wymiany masy oraz wartości pojemności adsorpcyjnych wyznaczonych w warunkach nieprzepływowych i przepływowych można testowane adsorbenty uszeregować następująco:

DTO>WD-ekstra>WG-12> AG-5>WG-15.

- Stwierdzona w badaniach prowadzonych w warunkach statycznych zgodność prawie wszystkich danych empirycznych z równaniem Freundlicha wskazuje na fizyczny charakter badanych zjawisk.

Podziękowania

Przedstawione w artykule badania prowadzone były w laboratorium Zakładu Oczyszczania i Ochrony Wód Politechniki Rzeszowskiej w ramach tematu badawczego U-606/DS/2015 pt. „Zapobieganie zagrożeniom środowiska wodno-gruntowego” realizowanego w ramach działalności statutowej.

BIBLIOGRAFIA

1. Bob M., Walker H.W. 2001. Enhanced adsorption of natural organic matter on calcium carbonate particles through surface charge modification, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 191, 17–25.
2. Dąbrowska L. 2016. Removal of organic matter from surface water using coagulants with various basicity. *Journal of Ecological Engineering*. 17 (3), 66–72.
3. Dębska B., Magdalena Banach-Szott M., Ewa Rosa E. 2014. Soil pollution of selected pahs as a factor affecting the properties of humic acids. *Journal of Ecological Engineering*, 15(1), 67–73.
4. Han S., Kim S., Lim H., Choi W., Park H., Yoon J., Hyeon T. 2003. New nanoporous carbon materials with high adsorption capacity and rapid adsorption kinetics for removing humic acids. *Microporous and Mesoporous Materials* 58, 131 – 135.
5. Kaleta J. 2006 a. Oczyszczanie wód podziemnych z zastosowaniem modyfikowanego zeolitu naturalnego. *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*, 4, 15–18.
6. Kaleta J., 2006 b. Removal of phenol aqueous solution by adsorption. *Canadian Journal of Civil Engineering*, 33, 546–551.

7. Kaleta J., Elektorowicz M. 2009. Removal of humic substances from aqueous solutions by the coagulation process. *Environmental Technology*, 30/2, 119 – 127.
8. Kołodziej A., Lorenc-Grabowska E., Gryglewicz G. 2008. Wpływ warunków procesu na adsorpcję kwasów huminowych na węglu aktywnym. *Węgiel aktywny w ochronie środowiska i przemyśle*, 289 – 298.
9. Krupińska I. 2012. Problemy związane z występowaniem substancji humusowych w wodach podziemnych, Uniwersytet Zielonogórski, *Zeszyty Naukowe* 148(28), 57– 72.
10. Lorenc-Grabowska E., Gryglewicz G. 2004. Adsorpcja kwasów huminowych z roztworów wodnych na mezoporowatych węglach aktywnych. *Mat. Konf. „Węgiel aktywny w ochronie środowiska”* Wyd. Pol. Częstochowskiej, Częstochowa, 280–289.
11. Nawrocki J., Biłozor St. 2010. *Uzdatnianie wody procesy chemiczne i biologiczne*. Wyd. Naukowe PWN, Warszawa – Poznań.
12. Oleksiak P., Stępnia L. 2013. Wpływ twardości wody i pH roztworów na efektywność sonosorpcji substancji humusowych na węglu aktywnym. *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 16, (3), 405–415.
13. Perchuć M., Ziółkowska T. 1995. Badania nad uzdatnianiem barwnych wód podziemnych. *Ochrona Środowiska*, 4(59), 23–28.
14. Perchuć M. 2003. Żelazo i kwasy humusowe w barwnych wodach podziemnych. *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*, 11, 394–397.
15. Pisarek I., Głowacki M. 2015. Quality of groundwater and aquatic humic substances from main reservoir of ground water. *Journal of Ecological Engineering*, 16(5), 46–53.
16. Smeck N.E., Novak J.M. 1994. Weathering of soil clays with dilute acid as influenced by sorbed humic substances, *Geoderma* 63, 63–76.
17. Świdarska R., Anielak A.M. 2004. The significance of electrokinetic potential in the adsorption process of humic substances. *Annual Set The Environment Protection*, Koszalin, 6, 32–49.
18. Świdarska-Bróż M., Kowal A.L. 2009. *Oczyszczanie wody*. Wyd. Naukowe PWN, Warszawa, wyd.6.