

EWA OKONIEWSKA, MAGDALENA ZABOCHNICKA-ŚWIĄTEK, JOANNA LACH

Inżynieria Środowiska  
Politechnika Częstochowska

## SORPCJA MANGANU W OBECNOŚCI KWASU FTAŁOWEGO NA WYBRANYCH WĘGLACH AKTYWNYCH\*

**Streszczenie.** Rozwijający się od XIX wieku przemysł zajmuje w Polsce coraz większe obszary, intensywnie je zabudowując i zanieczyszczając na każdym etapie produkcji swoimi odpadami. Jednymi z najgroźniejszych dla środowiska są związki organiczne powstające jako produkty przemysłowe i odpady: przede wszystkim wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), lotne węglowodory aromatyczne, chlorofenole i pestycydy. Są one z natury toksyczne, czasem bardzo silnie, a w nadmiernych ilościach zagrażają zdrowiu człowieka. Węgłe aktywne usuwają związki organiczne nawet wtedy, gdy występują one w wodzie w małych albo śladowych ilościach. Oprócz dobrych właściwości sorpcyjnych w stosunku do substancji organicznych, wykazują również selektywne właściwości jonowymienne, co sprawia, że mogą być z powodzeniem stosowane do usuwania jonów metali ze ścieków. W artykule przedstawiono wyniki badań sorpcji manganu i kwasu ftałowego z roztworów jednoskładnikowych oraz manganu w obecności kwasu ftałowego z roztworu dwuskładnikowego przy pH roztworu 6 i 9. W doświadczeniach użyto węgla aktywnego WG-12, który został specjalnie zmodyfikowany. Cztery próbki węgla aktywnych (z siedmiu) utleniano termicznie w piecu obrotowym w różnych temperaturach, w obecności CO<sub>2</sub> lub pary wodnej (H<sub>2</sub>O). Dwie pozostałe próbki węgla aktywnego były impregnowane za pomocą roztworu KMnO<sub>4</sub> o stężeniach 64 i 96 g KMnO<sub>4</sub> na 1 l. Węgiel wyjściowy (W1) traktowano jako ślepą próbę.

**Słowa kluczowe:** węgiel aktywny, sorpcja, mangan, kwas ftałowy

### Wstęp

Oczyszczanie wody węglami aktywnymi jest procesem niezwykle atrakcyjnym, powszechnie stosowanym i cały czas udoskonalanym, pozwala na skuteczne usunięcie zanieczyszczeń nieorganicznych oraz organicznych. Węgłe aktywne usuwają związki organiczne nawet wtedy, gdy występują one w wodzie w małych albo śladowych ilo-

---

\*Pracę zrealizowano na podstawie badań wykonanych w ramach BS 401/301/04.

ściach. Oprócz dobrych właściwości sorpcyjnych w stosunku do substancji organicznych, wykazują również selektywne właściwości jonowymienne, co sprawia, że mogą być z powodzeniem stosowane do usuwania jonów metali ze ścieków (JANKOWSKA i STAROSTIN 1983, DĘBOWSKI i LACH 1996, MORENO-CASTILLA 2004).

Aby właściwie zastosować węgle aktywne w procesie uzdatniania wody czy oczyszczania ścieków, należy poznać ich cechy fizykochemiczne, metodę wytwarzania oraz warunki użytkowania. Pozwoli to na właściwy wybór węgla aktywnego oraz zminimalizuje koszty inwestycyjne i eksploatacyjne. Ocena przydatności węgla aktywnego do oczyszczania jest zjawiskiem trudnym. Wymaga przeprowadzenia wielu pracochłonnych badań pilotowych przed wdrożeniem danego sorbenta w proces technologiczny. Wielkość sorpcji metali ciężkich zależy od ilości ugrupowań tlenowych przypadających na jednostkę powierzchni węgla aktywnego. W przemysłowych węglach aktywnych, produkowanych metodą parowo-gazową, zawartość tlenków powierzchniowych wynosi jednak zaledwie ok. 2% ogólnej powierzchni węgla aktywnego. Ilość tlenków można znacznie zwiększyć, dodając silne utleniacze w środowisku cieplem lub poddając węgiel aktywny specjalnej obróbce termicznej, polegającej na utlenieniu powierzchni węgla np. powietrzem, dwutlenkiem węgla, parą wodną w podwyższonej temperaturze (ADSORPCJA... 1991, LACH i IN. 2006, ANIA i IN. 2002).

W środowisku wodnym zanieczyszczenia organiczne mogą występować jednocześnie z rozpuszczonymi jonami metali ciężkich. Taka sytuacja może wpłynąć na zmniejszenie lub zwiększenie pojemności sorpcyjnych węgli aktywnych.

Celem pracy jest porównanie efektów sorpcji manganu i kwasu ftalowego na węglach aktywnych z roztworów jednoskładnikowych oraz z roztworów zawierających jednocześnie mangan oraz kwas organiczny – kwas ftalowy.

## Material i metody

Do badań został użyty granulowany węgiel aktywny o symbolu WG-12. Jest to węgiel produkowany przez Zakład Produkcji Węgli Aktywnych „Gryfskand” sp. z o.o. w Hajnówce.

Techniczny węgiel aktywny WG-12, oznaczony w dalszych badaniach symbolem W1, wykazywał obojętny charakter wyciągu wodnego (pH = 6,9), nie wymagał odpielania, został wypłukany wodą destylowaną, a następnie wysuszony w temperaturze 140°C. W dalszej kolejności został poddany procesowi utlenienia termicznego w piecu obrotowym w temperaturach: 400°C i 800°C w ciągu 1 h w obecności CO<sub>2</sub> (węgle W2 i W3) oraz pary wodnej (węgle W4 i W5).

Aby poprawić zdolność sorpcyjną wyjściowego węgla (W1) w stosunku do manganu, poddano go procesowi impregnacji roztworem KMnO<sub>4</sub> o stężeniach 64 i 96 g KMnO<sub>4</sub> na 1 l (odpowiednio węgle W6 i W7) i pozostawiono na jeden dzień. Ze względu na redukcyjny charakter powierzchni węglowej dodawany Mn<sup>7+</sup> uległ redukcji do MnO<sub>2</sub>, który wykazuje działanie sorpcyjne w stosunku do kationu manganawego, co opisali OKONIEWSKA i DĘBOWSKI (2004).

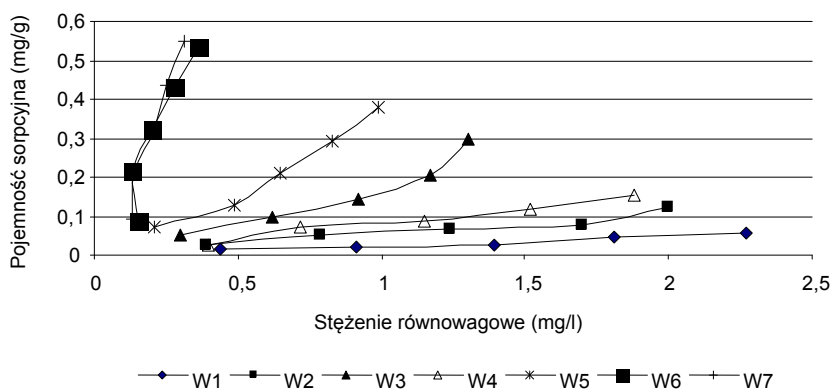
Pomiary adsorpcji manganu i kwasu ftalowego prowadzono w warunkach statycznych przy dwugodzinnym czasie wytrząsania węgla z roztworami oraz czasie kontaktu trwającym 22 h. Czas ten ustalono na podstawie wcześniejszych badań własnych oraz

zaleceń innych autorów (OKONIEWSKA 2002, OKONIEWSKA i DĘBOWSKI 2004, BANSODE i IN. 2003). Sorpcję prowadzono z roztworów o objętości 250 ml, do których dodawano 1 g węgla aktywnego. Izotermy adsorpcji wyznaczono przy pH równym 6 oraz 9. Sorpcję prowadzono z roztworów jednoskładnikowych, zawierających mangan (II) lub kwas ftalowy oraz dwuskładnikowych, zawierających jednocześnie mangan (II) i kwas ftalowy.

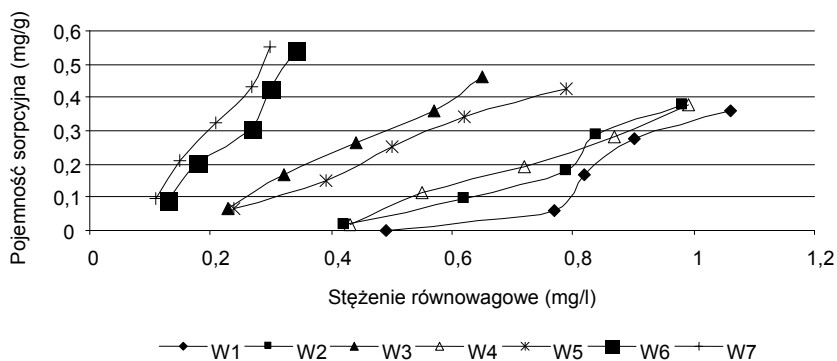
## Wyniki

W pierwszym etapie badań wyznaczono zdolność sorpcyjną badanych węgli aktywnych wobec manganu (II) o określonym stężeniu początkowym. Stężenie początkowe wynosiło 0,5, 1, 1,5, 2, 2,5 mg/l. Wyniki badań przedstawiono na rysunkach 1 i 2.

Porównując wyniki otrzymanych sorpcji manganu przy pH = 6, można stwierdzić, że najlepsze własności sorpcyjne miał węgiel aktywny W7 i W6 (rys. 1), nieco słabiej



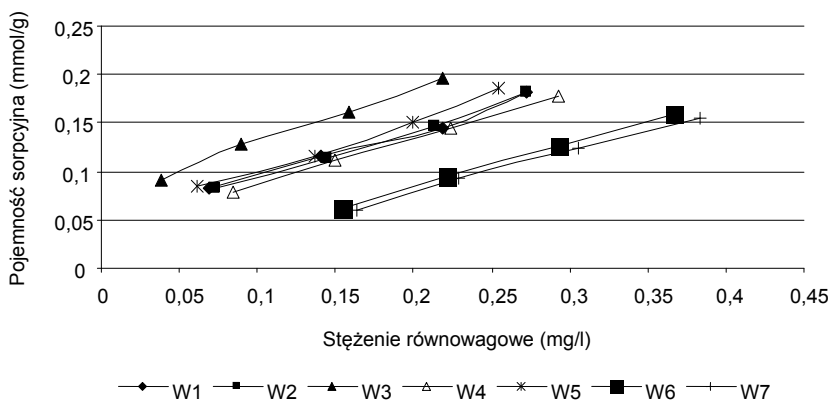
Rys. 1. Izotermy sorpcji manganu przy pH = 6  
Fig. 1. Adsorption isotherms of manganese at the pH = 6



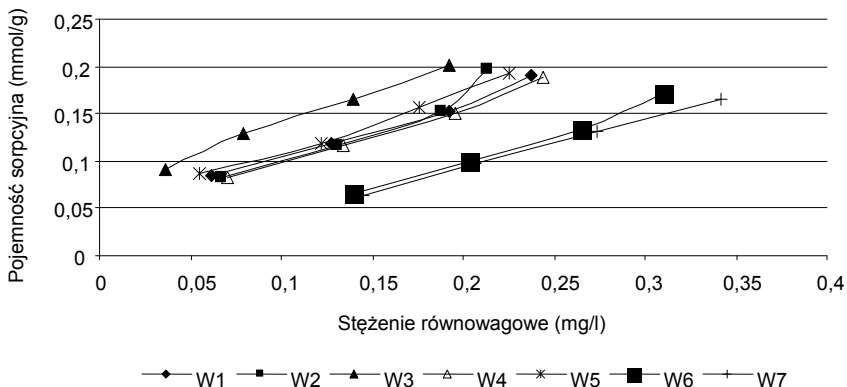
Rys. 2. Izotermy sorpcji manganu przy pH = 9  
Fig. 2. Adsorption isotherms of manganese at the pH = 9

sorbowały modyfikowane węgle o symbolu W3 i W5. Najmniejsze pojemności sorpcyjne uzyskano dla węgla W2, W4 i W1. W sorpcji manganu prowadzonej z roztworu o pH = 9 wynika, że także najlepsze własności sorpcyjne miały węgle aktywne o symbolach W7 i W6. Węgle modyfikowane W3 i W5 sorbowały dwukrotnie słabiej niż impregnowane węgle aktywne W6 i W7. Węgle o symbolach W2, W4 i W1 były najslabszymi sorbentami wobec manganu.

W drugim etapie badań przeprowadzono sorpcję kwasu ftalowego z roztworu jednościankowego o pH = 6 i pH = 9, której wyniki zilustrowano na rysunkach 3 i 4. Stężenie początkowe kwasu ftalowego wynosiło 0,4, 0,6, 0,8, 1 mmol/l. Nieco większe pojemności adsorpcyjne otrzymano, gdy proces prowadzono z roztworu o pH = 6. Najlepszym sorbentem w obydwu wartościach odczynu badanego roztworu okazał się węgiel W3, modyfikowany w temperaturze 800°C w obecności CO<sub>2</sub>.

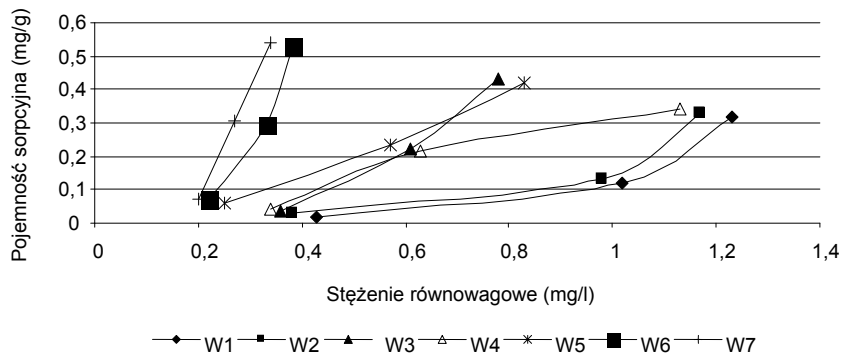


Rys. 3. Izotermy sorpcji kwasu ftalowego przy pH = 6  
Fig. 3. Adsorption isotherms of phthalic acid at the pH = 6



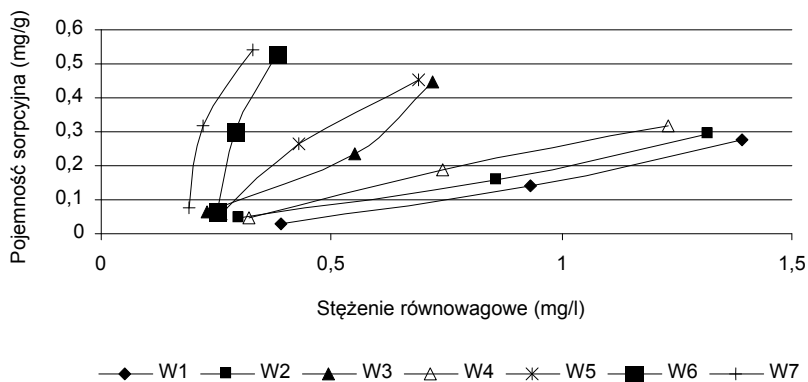
Rys. 4. Izotermy sorpcji kwasu ftalowego przy pH = 9  
Fig. 4. Adsorption isotherms of phthalic acid at the pH = 9

W kolejnym etapie badań wyznaczono izotermę sorpcji manganu z roztworu dwuskładnikowego w obecności kwasu ftalowego, przy różnych pH roztworu, które przedstawiono na rysunkach 5-8. Stężenia początkowe kwasu ftalowego wynosiły 0,4 i 1 mmol/l, a manganu 0,5, 1,5 oraz 2,5 mg/dm<sup>3</sup>.



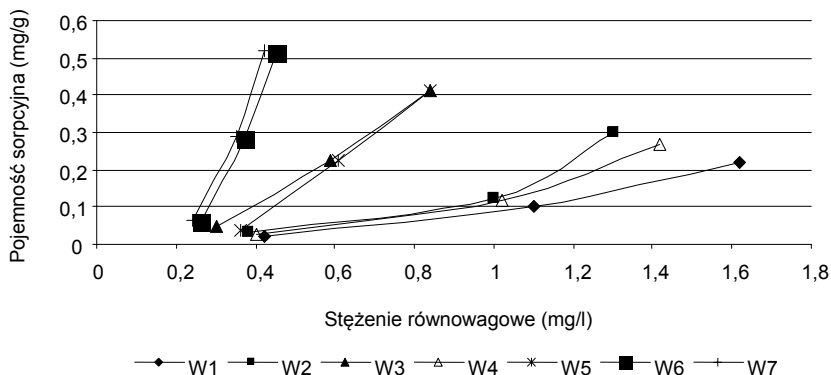
Rys. 5. Izotermę sorpcji manganu w obecności kwasu ftalowego ( $C_0 = 0,4$  mmol/l), pH = 6

Fig. 5. Adsorption isotherms of manganese in the presence of phthalic acid at the concentration of 0.4 mmol/l at the pH = 6



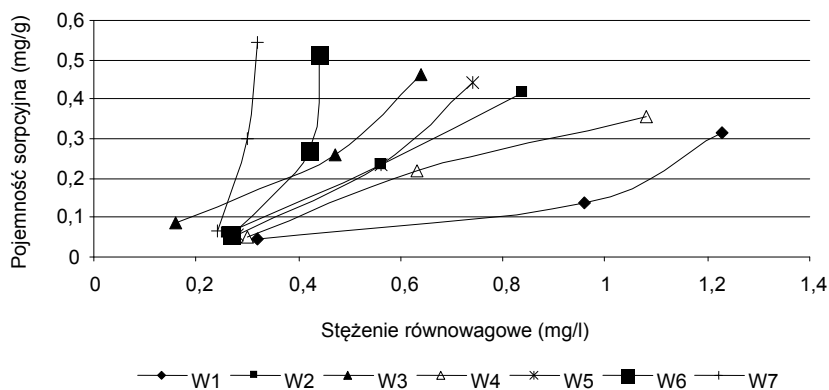
Rys. 6. Izotermę sorpcji manganu w obecności kwasu ftalowego ( $C_0 = 0,4$  mmol/l), pH = 9

Fig. 6. Adsorption isotherms of manganese in the presence of phthalic acid at the concentration of 0.4 mmol/l at the pH = 9



Rys. 7. Izotermy sorpcji manganu w obecności kwasu ftalowego ( $C_0 = 1$  mmol/l), pH = 6

Fig. 7. Adsorption isotherms of manganese in the presence of phthalic acid at the concentration of 1 mmol/l at the pH = 6



Rys. 8. Izotermy sorpcji manganu w obecności kwasu ftalowego ( $C_0 = 1$  mmol/l), pH = 9

Fig. 8. Adsorption isotherms of manganese in the presence of phthalic acid at the concentration of 1 mmol/l at the pH = 9

Porównując otrzymane wyniki sorpcji manganu z roztworu dwuskładnikowego zawierającego kwas ftalowy o stężeniu 0,4 mmol/l, przy pH = 6 i pH = 9, a także kwas ftalowy o stężeniu 1 mmol/l i tych samych wartościach pH, można zauważyć, że badany związek najlepiej sorbowany był przez węgle W6 i W7. Większe pojemności sorpcyjne uzyskano, gdy środowisko wodne było lekko alkaliczne. Nieco gorsze wyniki uzyskano dla pH = 6. Zwiększenie stężenia kwasu ftalowego z 0,4 mmol/l do 1 mmol/l miało znaczny wpływ na sorpcję manganu. Przy wyższych stężeniach kwasu ftalowego mangan sorbowany był znacznie gorzej, ale i wówczas węgle W6 i W7 były zdecydowanie najlepszymi sorbentami.

## Dyskusja

Przedstawione badania sorpcji manganu i kwasu ftalowego z roztworów modelowych wykazały, że adsorpcja na węglach aktywnych jest procesem złożonym i zależy od wielu czynników. Niewątpliwie największy wpływ na proces adsorpcji w tych badaniach miał odpowiedni dobór węgla względem danego zanieczyszczenia, a także odczyn modelowych roztworów.

Jak wykazały badania, mangan najlepiej sorbował się w środowisku lekko alkalicznym, przy  $\text{pH} = 9$ , w obecności dwóch rodzajów węgla aktywnych: W6 i W7, specjalnie impregnowanych wodnym roztworem  $\text{KMnO}_4$ . Węgiel aktywny W7 miał nieco większe zdolności sorpcyjne niż W6, co wynikało z tego, że węgiel W7 był impregnowany roztworem  $\text{KMnO}_4$  o wyższym stężeniu niż W6. Najprawdopodobniej większa ilość osadzonego dwutlenku manganu powodowała większe możliwości sorpcyjne (OKONIEWSKA i DĘBOWSKI 2004). Równie dobrze mangan był sorbowany przez węgle W3 i W5 – były to węgle modyfikowane: W3 za pomocą  $\text{CO}_2$  w temperaturze  $800^\circ\text{C}$ , a W5 parą wodną w temperaturze  $800^\circ\text{C}$ ). Należy odnotować, że duży wpływ na adsorpcję miała temperatura modyfikacji tych węgli, gdyż pozostałe węgle – W2 i W4 – były modyfikowane w niższej temperaturze ( $400^\circ\text{C}$ ) i charakteryzowały się dwukrotnie mniejszymi właściwościami adsorpcyjnymi niż węgle W3 i W5. Węgiel techniczny W1 był najslabszym sorbentem względem omawianego zanieczyszczenia: dla niego uzyskano najmniejsze stężenia końcowe.

Sorpcja manganu z roztworów dwuskładnikowych przebiegała w podobny sposób, jak z roztworu jednoskładnikowego. Oczywiście wyniki sorpcji były nieco niższe ze względu na to, że w roztworze znajdował się także kwas ftalowy.

Sorpcja kwasu ftalowego z roztworu jednoskładnikowego wykazała, że  $\text{pH}$  roztworu, z którego sorpcja zachodzi, odgrywa kluczową rolę w procesie usuwania zanieczyszczeń. W badaniach wykazano, że lepsze wyniki sorpcji uzyskano z roztworu o niższym  $\text{pH}$ . Kwas ftalowy lepiej był sorbowany przez węgle W3 i W5, modyfikowane w temperaturze  $800^\circ\text{C}$ . Wyniki te pokrywają się z danymi doświadczalnymi zamieszczonymi w literaturze, które wyraźnie wskazują, że zjonizowana forma adsorbentu ulega adsorpcji słabiej niż jego forma obojętna. Efekt ten przypisywany jest głównie hydratacji formy zjonizowanej. W substancjach organicznych o charakterze kwasowym wartości  $\text{pH}$  roztworu  $< 7$  sprzyjają adsorpcji, ponieważ ich dysocjacja jest cofnięta. Odwrotnie jest w słabych elektrolitach o charakterze zasadowym (JANKOWSKA i NEFFE 1987).

## Wnioski

1. Mangan był najlepiej sorbowany z roztworu o odczynie lekko alkalicznym oraz na węglach aktywnych impregnowanych roztworem  $\text{KMnO}_4$ .

2. Odpowiednia modyfikacja węgli aktywnych pozwala na osiągnięcie większych pojemności sorpcyjnych.

3. Sorpcja manganu w obecności kwasu ftalowego przebiegała z dość dużą efektywnością, podobnie jak z roztworów jednoskładnikowych. Węgłe aktywne według kolejności powinowactwa można uszeregować następująco:

$$W7 > W6 > W3 > W5 > W2 > W4 > W1$$

4. Kolejność powinowactwa badanych węgli aktywnych względem kwasu ftalowego jest następująca:

$$W3 > W5 > W2 > W4 > W1 > W6 > W7$$

## Literatura

- ADSORPCJA jonów na węglu aktywnym. 1991. Red. H. Jankowska. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa.
- ANIA C.O., PARRA J.B., PIS J.J., 2002. Influence of oxygen-containing functional groups on activated carbon adsorption of selected organic compounds. *Fuel Process. Technol.* 79: 265-271.
- BANSODE R.R., LOSSO J.N., MARSHALL W.E., RAO R.M., PORTIER R.J., 2003. Adsorption of metal ions by shell-based granular activated carbons. *Bioresource Technol.* 89: 115-119.
- DĘBOWSKI Z., LACH J., 1996. Usuwanie kationów metali ciężkich z wody na węglach aktywnych. *Ochr. Środ.* 2: 23-25.
- JANKOWSKA H., NEFFE S., 1987. Adsorpcyjne i jonowymienne właściwości węgli aktywnych o utlenionej powierzchni. *Ochr. Środ.* 2-3: 32-33.
- JANKOWSKA H., STAROSTIN L., 1983. Właściwości jonowymienne węgli aktywnych. *Przem. Chem.* 8: 440-443.
- LACH J., BINIAK S., WALCZYK M., 2006. Wpływ utleniających modyfikacji powierzchni węgla aktywnego na pojemności sorpcyjne w stosunku do Cr(III) i Cr(VI). W: *Mat. Konf. „Węgiel aktywny w ochronie środowiska i przemyśle”*. Wyd. PCz, Częstochowa: 62-69.
- MORENO-CASTILLA C., 2004. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon* 42: 83-94.
- OKONIEWSKA E., 2002. Usuwanie manganu na modyfikowanych węglach aktywnych. W: *Mat. Konf. „Węgiel aktywny w ochronie środowiska i przemyśle”*. Wyd. PCz, Częstochowa: 148-157.
- OKONIEWSKA E., DĘBOWSKI Z., 2004. Wpływ warunków impregnacji węgli aktywnych na efektywność usuwania manganu z wody. W: *Mat. Konf. „Węgiel aktywny w ochronie środowiska i przemyśle”*. Wyd. PCz, Częstochowa: 152-158.

## SORPTION OF MANGANESE IN THE PRESENCE OF PHTHALIC ACID ON SELECTED ACTIVATED CARBONS

**Summary.** The industry, developing from the nineteenth century, takes more areas of Poland, intensively built and polluted which become by its waste at every stage of production. Organic compounds, formed as industrial products and waste belong to the most dangerous elements for the environment. To the group of compounds belong mainly polycyclic aromatic hydrocarbons, volatile aromatic hydrocarbons, chlorophenols and pesticides. These compounds are naturally toxic, sometimes very strongly, and in excessive quantities constitute a threat to human health. Activated carbons (AC) remove organic compounds, even when they occur in water in small or



trace amounts. In addition to good sorption properties in relation to organic substances, AC also show selective ion exchange properties which enables it to be successfully used to remove metal ions from wastewater. The article presents the results of sorption of manganese and phthalic acid from one-factor solution and manganese in presence of phthalic acid from two-factor solution at pH 6 and 9. In the experiments the specially modified activated carbon WG12 was used. Four samples of activated carbons (from seven) were thermally oxidized in a rotary kiln under different temperature in presence of CO<sub>2</sub> or water-vapour (H<sub>2</sub>O). Two other samples of AC were impregnated by KMnO<sub>4</sub> in concentrations 64 and 96 g KMnO<sub>4</sub> in 1 l. One sample of activated carbon was used as blank sample (W1).

**Key words:** activated carbon, sorption, manganese, phthalic acid

*Adres do korespondencji – Corresponding address:*

*Ewa Okoniewska, Instytut Inżynierii Środowiska, Politechnika Częstochowska, ul. Brzeźnicka 60 a, 42-200 Częstochowa, Poland, e-mail: eokoniewska@is.pcz.czyst.pl*

*Zaakceptowano do druku – Accepted for print:*

*11.05.2011*

*Do cytowania – For citation:*

*Okoniewska E., Zabochnicka-Świątek M., Lach J., 2011. Sorpcja manganu w obecności kwasu ftalowego na wybranych węglach aktywnych. *Nauka Przym. Technol.* 5, 4, #42.*