

DOROTA KULIKOWSKA, PIOTR SUŁEK*

USUWANIE ZANIECZYSZCZEŃ ORGANICZNYCH
Z ODCIEKÓW SKŁADOWISKOWYCH METODĄ
ADSORPCJI NA PYLISTYM WĘGLU AKTYWNYM
CZEŚĆ II. KINETYKA ADSORPCJI

REMOVAL OF ORGANIC LEACHATE POLLUTANTS BY
ACTIVATED CARBON ADSORPTION
PART II. ADSORPTION KINETICS

Streszczenie

W niniejszym artykule badano szybkość adsorpcji zanieczyszczeń organicznych z odcieków składowiskowych na pylistym węglu aktywnym Norit SX2, analizując stałe kinetyczne, tj. ilość zanieczyszczeń zaadsorbowanych w jednostce czasu Q_t oraz stałą szybkości adsorpcji k_s . Wykazano, że adsorpcja zanieczyszczeń organicznych zachodziła zgodnie z reakcją pseudo 2. rzędu, a proces adsorpcji najbardziej efektywnie zachodził w ciągu pierwszych 10 min procesu. Najwyższe wartości stałej szybkości adsorpcji k_s odnotowano przy dawce węgla 10 g/dm^3 i wynosiły one $0,0228$ oraz $0,0953 \text{ g/mg}\cdot\text{min}$ – odpowiednio – dla zanieczyszczeń organicznych wyrażonych ChZT i RWO. Najwyższe wartości Q_e odnotowano przy dawce węgla 3 g/dm^3 i wynosiły one $172,4 \text{ mg ChZT/g}$ i $48,1 \text{ mg RWO/g}$.

Słowa kluczowe: odcieki składowiskowe, związki organiczne, pylisty węgiel aktywny, kinetyka adsorpcji, reakcja pseudo 2. rzędu

Abstract

In this study, the kinetic of organics adsorption from landfill leachate onto powdered activated carbon Norit SX2 was investigated. The kinetic parameters, i.e. the mass of organics adsorbed versus time Q_t and kinetic parameter in pseudo 2. order k_s was analysed. It was shown that pseudo 2. kinetic order was capable with the modeling of the adsorption process. Moreover, the adsorption was the most effectively during the first 10 minutes. The highest kinetic parameters k_s were at activated carbon dosage 10 g/dm^3 and equaled $0,0228$ and $0,0953 \text{ g/mg}\cdot\text{min}$ for organics expressed as COD and DOC, respectively. The highest Q_e was obtained at the carbon dosage 3 g/dm^3 and it were $172,4 \text{ mg COD/g}$ and $48,1 \text{ mg DOC/g}$.

Keywords: landfill leachate, organic compounds, powdered activated carbon, kinetic of adsorption, pseudo 2. order kinetic

* Dr inż. Dorota Kulikowska, mgr inż. Piotr Sułek, Katedra Biotechnologii w Ochronie Środowiska, Wydział Ochrony Środowiska i Rybactwa, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie.

1. Wstęp

Wśród zanieczyszczeń organicznych występujących w odciekach z ustabilizowanych składowisk odpadów komunalnych dominują refrakcyjne związki organiczne, głównie substancje humusowe, które mogą stanowić nawet 60% rozpuszczalnego węgla organicznego (RWO) [1]. Dane literaturowe wskazują, że w odciekach występują w większości substancje humusowe o wysokich masach cząsteczkowych, powyżej 10 kDa [2]. Potwierdzają to badania Wu i in. [3], którzy wykazali, że w odciekach pochodzących z ustabilizowanego składowiska odpadów komunalnych związki organiczne o masach cząsteczkowych większych niż 10 kDa stanowiły ponad 50%. Podobnie Calace i in. [4] wykazali, że w odciekach ze składowiska starego (> 10 lat eksploatacji) dominowały związki o dużych masach cząsteczkowych, z czego związki o masie > 100 kDa oraz w przedziale 50–100 kDa i 30–50 kDa stanowiły – odpowiednio – 19, 20 i 17%.

Z literatury przedmiotu wynika, że efektywnymi sposobami usuwania zanieczyszczeń humusowych są adsorpcja bądź adsorpcja w połączeniu z pogłębionym utlenianiem [5–8]. Rivas i in. [9] zastosowali do usuwania zanieczyszczeń organicznych z odcieków węgiel granulowany Chemviron AQ40 oraz Picacarb 1240. Uzyskana przez autorów efektywność procesu kształtowała się na poziomie od 45% (Chemviron AQ40, 10 g/dm³) do 55% (Chemviron AQ40, 30 g/dm³) oraz od 20% (Picacarb 1240, 5 g/dm³) do 40% (Picacarb 1240, 15 g/dm³).

Granulowany węgiel aktywny jest też często stosowany do oczyszczania odcieków w układach przepływowych. Z badań Morawe i in. [10] wynika, że w kolumnie, której wypełnienie stanowił węgiel granulowany Calgon Filtrasob 400 efektywność usuwania ChZT kształtowała się na poziomie 90%, a przebiecie kolumny nastąpiło po 48 dobach. Sześćdziesięcioprocentową redukcję zanieczyszczeń organicznych w kolumnie z wypełnieniem z granulowanego węgla aktywnego (PHO 8/35 LBD) uzyskali Kurniawan i in. (2006).

Pylisty węgiel aktywny często jest wprowadzany do komór osadu czynnego, aby wspomóc oczyszczanie biologiczne [11, 12]. Kargi i Pamukoglu [13] porównali efektywność usuwania zanieczyszczeń organicznych z odcieków z zastosowaniem metody adsorpcji na pylistym węglu aktywnym oraz adsorpcję w połączeniu z metodą osadu czynnego. Czas trwania doświadczenia wynosił 30 h. Autorzy wykazali, że przy dawce węgla 2 g/dm³ efektywność usuwania zanieczyszczeń organicznych w wyniku adsorpcji wyniosła 38%, a połączenie metod spowodowało wzrost efektywności procesu do 86%.

Z literatury przedmiotu wynika, że większość prowadzonych badań koncentrowała się na określeniu efektywności usuwania zanieczyszczeń w zależności od dawki węgla. Niewiele jest danych dotyczących kinetyki procesu adsorpcji. W niniejszym artykule szybkość procesu adsorpcji analizowano na podstawie stałych kinetycznych, tj. ilości zanieczyszczeń zaadsorbowanych w jednostce czasu Q_t oraz stałej szybkości adsorpcji k_s .

2. Metodyka badań

2.1. Źródło i charakterystyka odcieków

Odcieki pochodziły z wysypiska odpadów komunalnych zlokalizowanego w województwie warmińsko-mazurskim. Skład odcieków przedstawiono w cz. 1 (rozdz. 3 *Omówienie wyników badań i dyskusja*).

2.2. Charakterystyka węgla aktywnego

Charakterystykę węgla zamieszczono w cz. 1 (rozdz. 2 *Metodyka badań*).

2.3. Założenia eksperymentu

W badaniach określono czas niezbędny do uzyskania równowagi reakcji. W tym celu do naczyń reakcyjnych o pojemności 2 dm³ ustawionych na mieszadłach wprowadzano po 1,5 dm³ odcieków i ustalone dawki węgla aktywnego Norit SX 2, tj. 2, 3, 5 i 10 g/dm³. Następnie po czasie 0; 0,083; 0,167; 0,25; 0,33; 0,5; 1; 2 i 3 h pobierano próbki w celu oznaczenia zawartości zanieczyszczeń organicznych w oczyszczanych odciekach.

Badania kinetyki adsorpcji zanieczyszczeń organicznych prowadzono z wykorzystaniem dwóch najczęściej stosowanych wskaźników zawartości substancji organicznych, tj. ChZT i RWO.

2.4. Metody analityczne

W odciekach surowych i oczyszczonych kontrolowano:

- stężenie substancji organicznych metodą dwuchromianową (PN-ISO 6060:2006),
- rozpuszczalny węgiel organiczny (RWO) (zgodnie z metodyką podaną przez firmę Shimadzu).

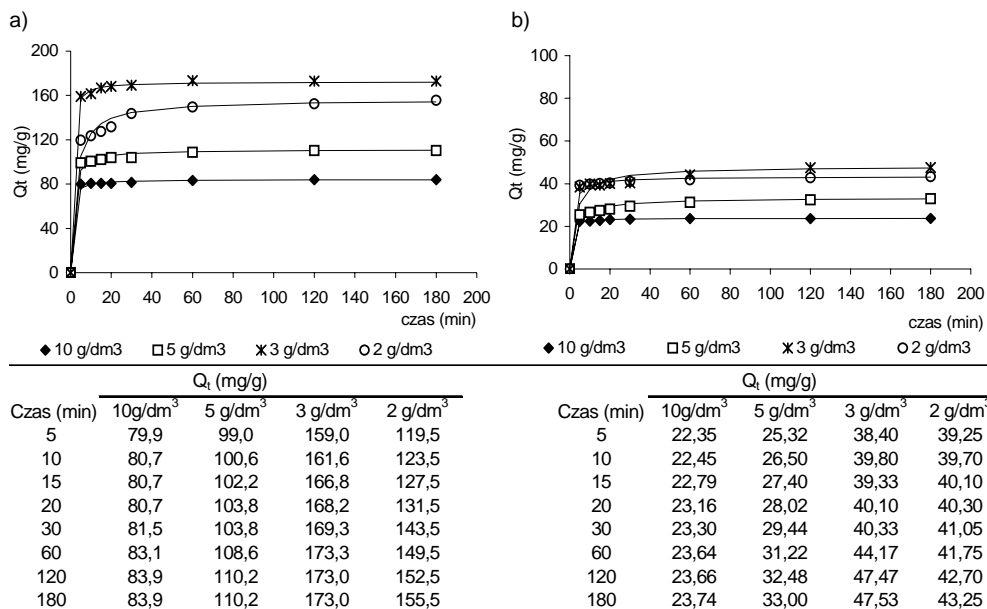
3. Omówienie wyników badań i dyskusja

W badaniach dotyczących kinetyki adsorpcji zanieczyszczeń organicznych z odcieków składowiskowych określono czas niezbędny do uzyskania równowagowego stężenia zanieczyszczeń w odciekach oczyszczonych. Ilość zaadsorbowanych zanieczyszczeń w zależności od czasu trwania adsorpcji przedstawiono na rys. 1.

Z uzyskanych danych wynika, że w przypadku zanieczyszczeń organicznych wyrażonych ChZT już po 10 min adsorpcji ilość usuniętych zanieczyszczeń organicznych $Q_{t(10)}$ przekraczała 90% ilości zaadsorbowanych zanieczyszczeń organicznych w warunkach równowagowych Q_e . Wyjątek stanowiła dawka węgla 2 g/dm³, przy której ilość zabsorbowanych zanieczyszczeń organicznych po 10 min adsorpcji stanowiła 79%, a ponad 90% uzyskano dopiero po 30 min procesu. W przypadku zanieczyszczeń organicznych wyrażonych RWO ilość zaadsorbowanych zanieczyszczeń po 10-minutowej adsorpcji wahała się od 80% (5 g/dm³) do 95% (10 g/dm³).

Z badań adsorpcji zanieczyszczeń organicznych z odcieków składowiskowych prowadzonych przez Rodriguez i in. [6] z wykorzystaniem węgla aktywnego GAC oraz żywic XAD-8, XAD-4 i IR-120 wynika, że po 10-minutowej adsorpcji ilość usuniętych zanieczyszczeń organicznych stanowiła 59,6%, 86%, 44,8% i 43,9% całkowitej ilości zaadsorbowanych zanieczyszczeń – odpowiednio – dla GAC, XAD-8, XAD-4 i IR-120, a ponad 90% dopiero po 60 min procesu.

Uzyskane w pracy wyniki zależności pomiędzy ilością zabsorbowanych zanieczyszczeń a czasem adsorpcji stanowiły też podstawę do analizy kinetyki adsorpcji.



Rys. 1. Ilość zaadsorbowanych zanieczyszczeń organicznych w zależności od czasu: a) ChZT, b) RWO

Fig. 1. Mass of adsorbed organic substances versus time: a) COD, b) DOC

W pierwszym etapie określono rząd reakcji, przyjmując jako kryterium wyboru wartości współczynnika korelacji uzyskane dla danych przedstawiających zlinearyzowane formy równania pseudo 1. i pseudo 2. rzędu. Na podstawie przeprowadzonych obliczeń stwierdzono, że adsorpcja zanieczyszczeń organicznych wyrażonych ChZT i RWO zachodziła zgodnie z reakcją pseudo 2. rzędu, ponieważ stopień dopasowania wyników eksperymentalnych do zlinearyzowanej postaci modelu był lepszy w porównaniu z reakcją pseudo 1. rzędu, co potwierdziły wyższe wartości współczynników korelacji.

Do wyznaczenia stałych szybkości adsorpcji wykorzystano równanie pseudo 2. rzędu [14], które ma postać

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_s \cdot (Q_e - Q_t)^2 \quad (1)$$

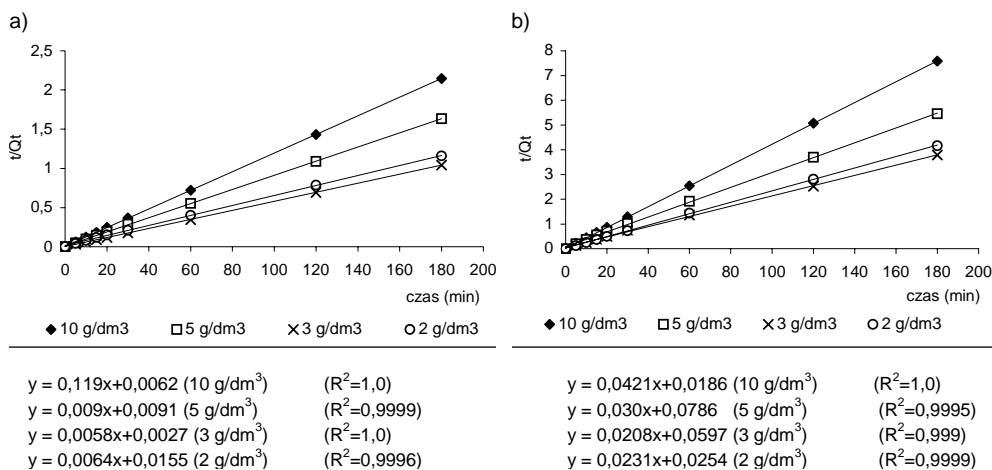
Stałe szybkości adsorpcji k_s oraz pojemność adsorpcyjną w warunkach równowagowych Q_e wyznaczono ze zlinearyzowanej formy równania

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_s \cdot Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} \cdot t \quad (2)$$

gdzie:

- Q_e – ilość zanieczyszczeń zaadsorbowanych w warunkach równowagowych [mg/g],
- Q_t – ilość zanieczyszczeń zaadsorbowanych w jednostce czasu [mg/g],
- k_s – stała szybkości adsorpcji [g/mg·min].

Na rysunku 2 przedstawiono dane eksperymentalne $t/Q_t = f(t)$ oraz równania wyznaczonych prostych regresji.



Rys. 2. Wyznaczanie stałych adsorpcji ze zlinearyzowanej formy równania pseudo 2. rzędu: a) ChZT, b) RWO

Fig. 2. Estimation of kinetic parameters from linear form of pseudo 2. order kinetic: a) COD, b) DOC

Na podstawie równań prostych regresji wyznaczono stałe kinetyki adsorpcji (tab. 1).

Tabela 1

Stale szybkości adsorpcji k_s oraz ilość zanieczyszczeń usuniętych w warunkach równowagowych Q_e wyznaczone z reakcji pseudo 2. rzędu

Dawka węgla	ChZT		RWO	
	k_s [g/mg·min]	Q_e [mg/g]	k_s [g/mg·min]	Q_e [mg/g]
10 g/dm ³	0,0228	84,0	0,0953	23,8
5 g/dm ³	0,0089	111,1	0,0114	33,3
3 g/dm ³	0,0124	172,4	0,0072	48,1
2 g/dm ³	0,0026	156,3	0,0210	43,3

Analiza stałej szybkości adsorpcji zanieczyszczeń organicznych k_s pozwala stwierdzić, że w przypadku zarówno ChZT, jak i RWO najwyższe wartości stałej odnotowano przy dawce węgla 10 g/dm³ i wynosiły one – odpowiednio – 0,0228 oraz 0,0953 g/mg·min. Przy niższych dawkach węgla stałe szybkości k_s były kilkakrotnie niższe.

Rivas i inni [15] podają, że w przypadku węgla Norit 0,8 stała kinetyki reakcji wyznaczona na podstawie równania Lagergren dla dawek 5 g/dm³, 15 g/dm³ i 30 g/dm³ wynosiła – odpowiednio – 0,021 h⁻¹, 0,043 h⁻¹ i 0,053 h⁻¹. Rivas i inni [9] wyznaczyli stałe szybkości reakcji na podstawie równania Lagergren dla trzech różnych węgla aktywnych, tj. Norit RO 0,8, Chemviron AQ40 oraz Picacarb 1240 w zakresie dawek 5–30 g/dm³. Autorzy dowiedli, że w przypadku węgla Norit 0,8 stałe szybkości adsorpcji wykazywały tendencję rosnącą (z 0,030 do 0,115) wraz ze zmniejszaniem dawki węgla. W przypadku pozostałych

sorbentów nie odnotowano takiej zależności, a wartości stałych adsorpcji mieściły się z w zakresie 0,023–0,266 (Chemviron AQ40) oraz 0,027–0,058 (Picacarb 1240).

Ilość zanieczyszczeń usuniętych w warunkach równowagowych Q_e zależała od dawki węgla i zmieniała się w zakresie 84–172,4 mg/g oraz 23,8–43,3 mg/g – odpowiednio – dla ChZT oraz RWO. Najwyższą wartość Q_e , niezależnie od analizowanego wskaźnika, odnotowano przy dawce węgla wynoszącej 3 g/dm³. Zależność ilości zanieczyszczeń usuniętych w warunkach równowagowych potwierdzają dane literaturowe (Rivas i in. 2003). Z badań Rodriguez i in. [6] wynika, że wartość pojemności adsorpcyjnej w warunkach równowagowych zależy od rodzaju zastosowanego adsorbentu. Spośród czterech adsorbentów zastosowanych przez autorów (wszystkie przy dawce 30 g/dm³) najwyższą ilość zanieczyszczeń usuniętych w warunkach równowagowych, na podstawie wskaźnika ChZT autorzy uzyskali dla granulowanego węgla aktywnego (38,12 mg/g), a najniższą dla żywicy Amberlite IR-120 (14,82 mg/g).

4. Podsumowanie

Na podstawie badań dotyczących kinetyki adsorpcji wykazano, że:

1. Adsorpcja zanieczyszczeń organicznych wyrażonych ChZT i RWO zachodziła zgodnie z reakcją pseudo 2. rzędu.
2. Najbardziej efektywnie proces adsorpcji zachodził w ciągu pierwszych 10 min procesu, czego potwierdzeniem jest fakt, że po tym czasie ilość usuniętych zanieczyszczeń organicznych $Q_{t(10)}$ przekraczała 90% ilości zaadsorbowanych zanieczyszczeń organicznych w warunkach równowagowych Q_e .
3. Najwyższe wartości stałej szybkości adsorpcji k_s odnotowano przy dawce węgla 10 g/dm³ i wynosiły one 0,0228 oraz 0,0953 g/mg·min – odpowiednio – dla zanieczyszczeń organicznych wyrażonych ChZT i RWO.
4. Ilość zanieczyszczeń usuniętych w warunkach równowagowych Q_e zależała od dawki węgla i zmieniała się w zakresie 84–172,4 mg ChZT/g oraz 23,8–43,3 mg RWO/g. Najwyższe wartości Q_e , niezależnie od analizowanego wskaźnika, odnotowano przy dawce węgla wynoszącej 3 g/dm³.

Literatura

- [1] Artiola F.J., Fuller H.W., *Humic substances in landfill leachates. I. humic acid extraction and identification*, J. Environ. Qual., 11/4, 1982, 663-669.
- [2] Kang K., Shin H.S., Park H., *Characterization of humic substances present in landfill leachates with different landfill ages and its implications*, Wat. Res. 36, 2002, 4023-4032.
- [3] Wu J.J., Wu C.C., Ma H.W., Chang Ch.Ch., *Treatment of landfill leachate by ozone-based advanced oxidation processes*, Chemosphere 54, 2004, 997-1003.
- [4] Calace N., Liberatori A., Petronio B.M., Pietroletti M., *Characteristic of different molecular weight fractions of organic matter in landfill leachate and their role in soil sorption of heavy metals.*, Environ. Pollut. 113, 2001, 331-339.

- [5] Fettig J., Stapel H., Steinrt C., Geiger M., *Treatment of landfill leachate by prezonation and adsorption in activated carbon columns*, *Wat. Sci. Technol.* 34(9), 1996, 33-40.
- [6] Rodriguez J., Castrillón L., Marañón E., Sastre H., Fernández E., *Removal of non-biodegradable organic matter from landfill leachates by adsorption*, *Wat. Res.* 38, 2004, 3297-3303.
- [7] Kurniawan T.A., Lo W.H., Chan G.Y.S., *Degradation of recalcitrant compounds from stabilized landfill leachate using a combination of ozone-GAC adsorption treatment*, *J. Hazardous Materials B137*, 2006, 443-455.
- [8] Fan H.J., Chen I.W., Lee M.H., Chiu T., *Using FeGAC/H₂O₂ process for landfill leachate treatment*, *Chemosphere* 67, 2007, 1647-1652.
- [9] Rivas F.J., Beltrán F.J., Gimeno O., Frades J., Carvalho F., *Adsorption of landfill leachates onto activated carbon. Equilibrium and kinetics*, *J. Hazardous Materials B131*, 2006, 170-178.
- [10] Morawe B., Ramteke D.S., Vogelpohl A., *Activated carbon column performance studies of biologically treated landfill leachate*, *Chemical Eng. Process.* 34, 1995, 299-303.
- [11] Kargi F., Pamukoglu M.Y., *Adsorbent supplemented biological treatment of pre-treated landfill leachate by fed-batch operation*, *Biores. Technol.* 94, 2004, 285-291.
- [12] Kulikowska D., *Oczyszczanie odcieków ze składowisk odpadów komunalnych z wykorzystaniem metody osadu czynnego oraz adsorpcji na węglu aktywnym*, *Czasopismo Techniczne*, z. 15-Ś/2007, 145-155.
- [13] Kargi F., Pamukoglu M.Y., *Simultaneous adsorption and biological treatment of pre-treated landfill leachate by fed-batch operation*, *Process Biochem.* 38, 2003, 1413-1420.
- [14] Ho Y.S., Wang C.C., *Pseudo-isotherms for the sorption of cadmium ion onto tree fern*, *Process Biochem.* 39, 2004, 759-763.
- [15] Rivas F.J., Beltrán F., Gimeno O., Acedo B., Carvalho F., *Stabilized leachates: ozone-activated carbon treatment and kinetics*, *Wat. Res.* 37, 2003, 4823-4834.