

Dagmara KOWALCZYK, January BIEŃ, Joanna LACH

Politechnika Częstochowska, Instytut Inżynierii Środowiska
ul. Brzeźnicka 60a, 42-200 Częstochowa

Wpływ pH roztworu wodnego na wielkość adsorpcji anionowych substancji powierzchniowo czynnych

Przeprowadzono badania usuwania dwóch anionowych substancji powierzchniowo czynnych: laurylosiarczanu sodu i dwuoktylosulfobursztynianu sodu z rozcieńczonych roztworów wodnych na trzech handlowych węglach aktywnych: WG-12, F-300 i ROW 08 Supra. Proces adsorpcji prowadzono w warunkach statycznych w zakresie stężeń $50\div 150\text{ mg/dm}^3$ przy różnych wartościach pH (2, 4, 6, 8). Wszystkie użyte w badaniach węgle aktywne z dużą skutecznością adsorbują anionowe SPC. Z przeprowadzonych badań wynika, że im wyższe pH, tym mniejsza adsorpcja. Zaobserwowano, że stopień usunięcia obu anionowych substancji powierzchniowo czynnych był najlepszy przy pH = 2 bez względu na użyty węgiel aktywny. Niemniej różnice w pojemnościach sorpcyjnych węgli aktywnych dla różnych wartości pH roztworów nie są duże, co sugeruje dominujący wpływ sorpcji fizycznej. Spośród badanych węgli aktywnych najwyższe pojemności sorpcyjne w stosunku do obydwu sorbatów uzyskano dla węgla ROW 08 Supra, charakteryzującego się największą ilością mezoporów. Podczas sorpcji dwuoktylosulfobursztynianu sodu skuteczności sorpcji na wszystkich węglach aktywnych są porównywalne.

Słowa kluczowe: adsorpcja, węgiel aktywny, pH, anionowe substancje powierzchniowo czynne

Wstęp

Zanieczyszczenie wód powierzchniowych związkami organicznymi ma negatywny wpływ na środowisko naturalne. Substancje powierzchniowo czynne (SPC) używane są nie tylko w gospodarstwach domowych, ale również w wielu gałęziach przemysłu, takich jak: włókiennictwo, górnictwo, przemysł naftowy, futrzarski i skórzany [1, 2].

SPC powodują obniżenie napięcia powierzchniowego i pienienie się wody, zakłócając w istotny sposób procesy samooczyszczania się wód. Związki powierzchniowo czynne przy stężeniu 2 mg/dm^3 stanowią dawkę letalną dla ryb [3, 4]. Oczyszczanie ścieków z substancji powierzchniowo czynnych ze względu na bardzo szeroki zakres stężeń jest problematyczne. Średnie stężenie SPC w ściekach komunalnych wynosi $20\div 30\text{ mg/dm}^3$, natomiast w ściekach przemysłowych $50\div 5000\text{ mg/dm}^3$ [5, 6]. Maksymalne dopuszczalne stężenie anionowych substancji powierzchniowo czynnych w ściekach odprowadzonych do wód lub ziemi wynosi do 5 mg/dm^3 [7]. Dlatego istotna jest skuteczna eliminacja tych związków ze ścieków. Spośród wielu metod stosowanych w usuwaniu substancji organicznych z wody, takich jak: koagulacja, wymiana jonowa, filtracja czy utlenianie,

technologia wykorzystująca węgle aktywne jest najbardziej efektywna [1]. Zaletą adsorpcji na węglach aktywnych jest wysoka selektywność, możliwość uzyskania bardzo niskich stężeń końcowych oraz możliwość jednoczesnego usuwania kationów i anionów [8].

Adsorpcja substancji powierzchniowo czynnych z roztworów wodnych na węglach aktywnych jest przedmiotem wielu badań. Z doniesień literaturowych wynika, że metodę tę cechuje wysoka skuteczność [9-11].

Ze względu jednak na szerokie spektrum SPC w ściekach, w których obecne są: związki niejonowe, anionowe, kationowe i amfoteryczne o różnej masie cząsteczkowej i wymiarach, dobór węgla aktywnego musi być poprzedzony dokładnymi badaniami, określającymi jego właściwości adsorpcyjne. Jednym z ważnych parametrów mogących, oprócz właściwie dobranego węgla aktywnego, w istotny sposób wpływać na efekty oczyszczania ścieków z użyciem węgla aktywnego jest pH roztworu [8, 12, 13]. Jest to parametr szczególnie ważny, gdy usuwany związek ma charakter jonowy w roztworach wodnych.

Celem badań była ocena wpływu pH roztworu na adsorpcję wybranych anionowych substancji powierzchniowo czynnych na trzech węglach aktywnych. Przebadano wpływ pH roztworu na sorpcję wybranych anionowych SPC. Do badań wybrano dwie anionowe substancje powierzchniowo czynne: laurylosiarczan sodu i dwuoktylosulfobursztynian sodu różniące się wielkością cząstek oraz trzy węgle aktywne o różnej strukturze porowatej.

1. Metodyka badań

W badaniach użyto trzech węgli aktywnych: WG-12 (węgiel krajowy, granulowany) oraz dwóch pochodzenia zagranicznego: F-300 (węgiel ziarnowy) i ROW 08 Supra (węgiel granulowany). Charakterystykę techniczną węgli przedstawiono w tabeli 1, natomiast rozkład objętości porów według ich pomiarów w tabeli 2.

Tabela 1

Właściwości fizyczno-chemiczne węgli aktywnych [14]

Lp.	Wskaźnik	Wartość wskaźnika		
		ROW 08 Supra	WG-12	F-300
1	Powierzchnia właściwa, m ² /g	796	1005	800
2	Masa nasypowa, g/dm ³	381	420	542
3	Nasiąkliwość wodna, cm ³ /g	0,97	0,90	0,61
4	pH wyciągu wodnego	8,60	10,10	6,8
5	Zawartość popiołu, %	5,94	11,00	7,99
6	Adsorpcja jodu, mg/g	1096	1050	1060
7	Liczba metylenowa, cm ³	30	30	28

Tabela 2

Rozkład objętości kapilar węgla aktywnych użytych do badań [14]

Symbol węgla aktywnego	Promień kapilar, nm					$\Sigma \Delta V$ cm ³ /g
	< 1,5	1,5÷10	10÷100	100÷2000	2000÷8000	
	Objętość kapilar ΔV , cm ³ /g					
WG-12	0,4213	0,1049	0,0648	0,2731	0,1478	1,0114
F-300	0,3075	0,2298	0,2328	0,1839	0,0326	0,9866
ROW 08 Supra	0,2497	0,2397	0,3092	0,3197	0,0160	1,1343

Przed przystąpieniem do badań wszystkie węgle aktywne były przemywane wodą destylowaną w celu uzyskania pH = 7, a sorbenty ROW 08 Supra i WG-12 dodatkowo poddano częściowemu odpopielaniu za pomocą 10% HCl w związku z wysokim pH wyciągu wodnego.

W badaniach użyto dwóch anionowych substancji powierzchniowo czynnych: laurylosiarczanu sodu - C₁₂H₂₅OSO₃Na o masie molowej 288 g/mol i dwuoktylo-sulfobursztynianu sodu - C₂₀H₃₇OSNa o masie molowej 444 g/mol. Pierwszy z użytych w badaniach SPC jest stosowany podczas oznaczania liczby detergentowej na węglach aktywnych (PN-84/C-97555/07).

Pomiary adsorpcji anionowych substancji powierzchniowo czynnych przeprowadzono z roztworów o objętości 250 cm³ i stężeniach początkowych C_p = 50; 75; 100; 125 i 150 mg/dm³, do których dodawano 1 g odpowiedniego węgla aktywnego. Następnie przez okres 2 godzin roztwory były intensywnie mieszane i odstawiane na 22 godziny do czasu ustalenia się równowagi adsorpcji. Stężenie anionowych związków powierzchniowo czynnych oznaczano metodą miareczkową zgodnie z normą PN-85/C-04550/05.

Wielkość adsorpcji obliczono z użyciem wzoru

$$A = \frac{C_p - C_k}{m} \cdot V \quad (1)$$

gdzie: A - wielkość adsorpcji, mg/g,

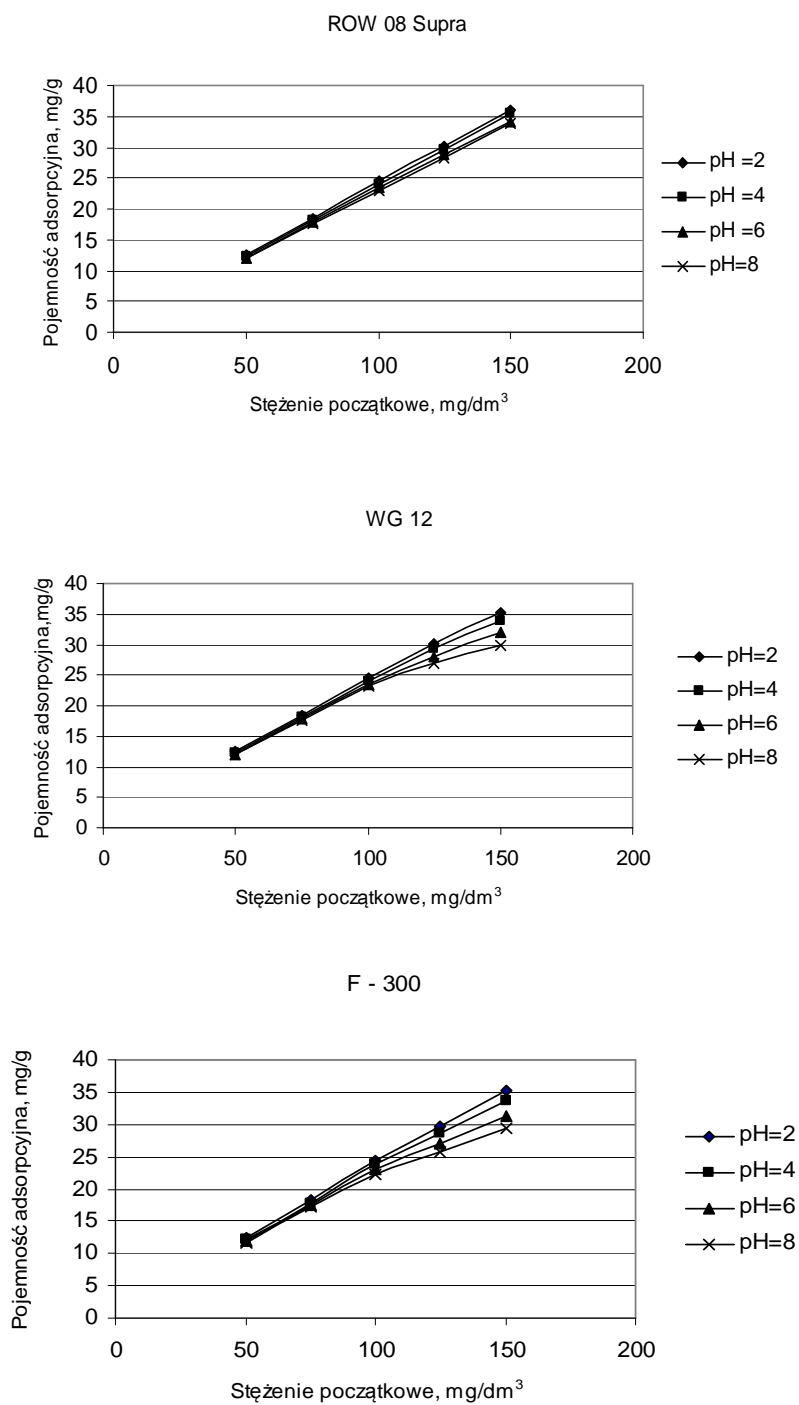
C_p i C_k - stężenie początkowe i końcowe, mg/dm³,

m - masa węgla aktywnego, g,

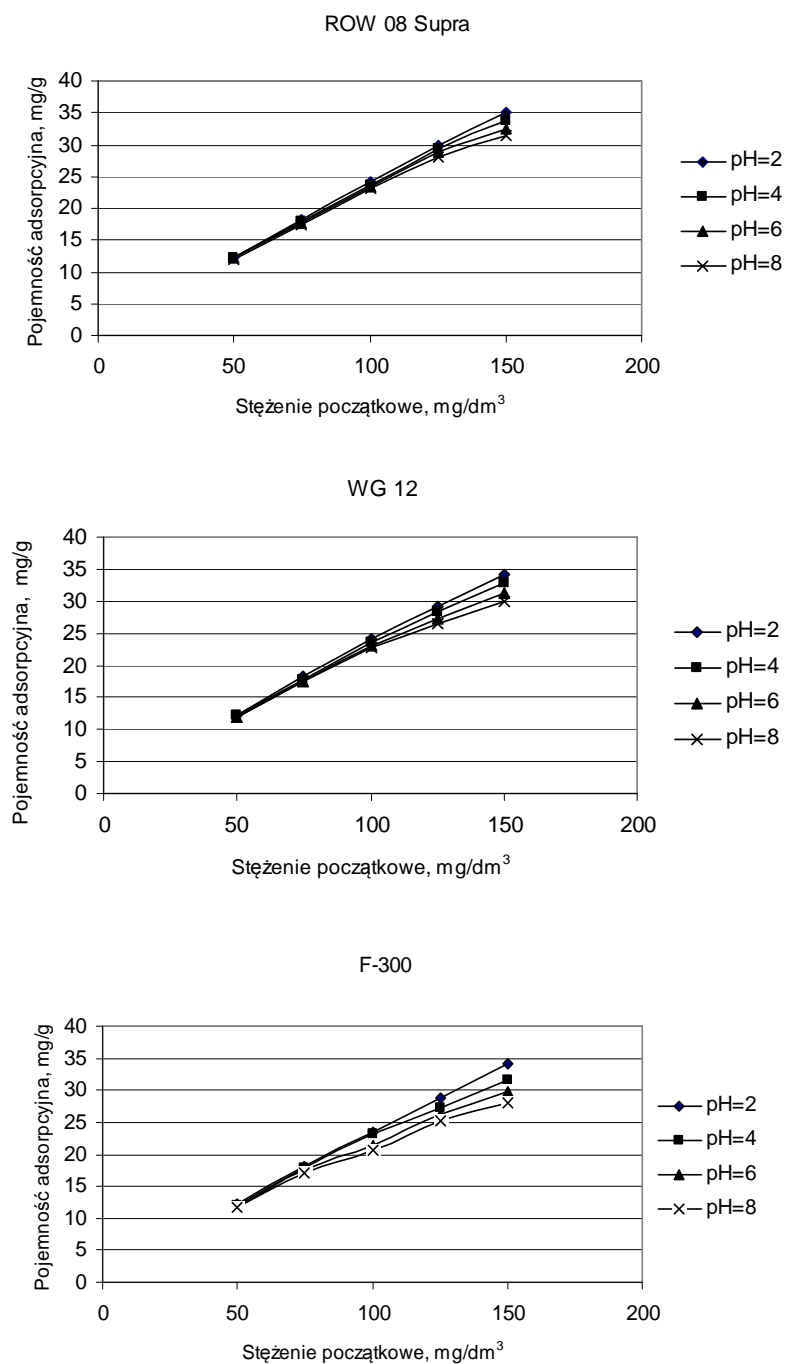
V - objętość roztworu, dm³.

2. Wyniki badań i ich omówienie

Ocenę wpływu pH roztworu na przebieg adsorpcji anionowych substancji powierzchniowo czynnych przeprowadzono na podstawie analizy wykresów adsorpcji wybranych anionowych substancji powierzchniowo czynnych na węglach aktywnych, przedstawionych na rysunkach 1 i 2.



Rys. 1. Wykres adsorpcji dwuoktylosulfobursztynianu sodu na węglach aktywnych dla różnych wartości pH roztworu



Rys. 2. Wykres adsorpcji laurylosiarczanu sodu na węglach aktywnych dla różnych wartości pH roztworu

Z przeprowadzonych badań wynika, że zdolności adsorpcyjne węgla aktywnych wobec anionowych substancji powierzchniowo czynnych są zbliżone. Zarówno mikroporowate węgle aktywne: WG-12 i F-300, jak i bardziej mezoporowaty ROW 08 Supra posiadają dobre właściwości adsorpcyjne w stosunku do badanych związków.

W wyniku sorpcji z roztworu zawierającego dwuoktylosulfobursztynian sodu o najwyższym stężeniu początkowym 150 mg/dm^3 w roztworze pozostaje od $6,5$ do $32,5 \text{ mg/dm}^3$ sorbatu w zależności od użytego węgla aktywnego oraz pH roztworu (tab. 3). Decydującym parametrem jest w tym przypadku wartość pH. Wartości stężeń końcowych przy $\text{pH} = 2$ i stężeniu początkowym dwuoktylosulfobursztynianu sodu wynoszącym 150 mg/dm^3 wahają się od $6,5 \text{ mg/dm}^3$ dla ROW 08 Supra do $9,2 \text{ mg/dm}^3$ dla F-300, a w przypadku roztworu o $\text{pH} = 8$ od 15 mg/dm^3 dla węgla ROW 08 do $32,5 \text{ mg/dm}^3$ dla węgla F-300. Uzyskane pojemności sorpcyjne dla wszystkich wartości pH roztworu są najwyższe dla węgla aktywnego ROW 08, produkowanego z torfu i charakteryzującego się dużą ilością mezoporów. Pozostałe dwa węgle aktywne WG-12 i F-300 produkowane z węgla kamiennego i mające strukturę wyraźnie mikroporowatą sorbują podobne ilości dwuoktylosulfobursztynian sodu, ale nieco mniejsze niż węgiel WG-12.

W przypadku sorpcji drugiego anionowego SPC - laurylosiarczanu sodu zaobserwowano podobne zależności jak podczas sorpcji dwuoktylosulfobursztynianu sodu. Najwyższe pojemności sorpcyjne uzyskano wówczas, gdy proces prowadzony był w środowisku kwaśnym (maksymalne przy $\text{pH} = 2$). Różnice między stężeniami końcowymi przy pH roztworu 2 i 8 są znaczne i dochodzą do: 14 mg/dm^3 dla węgla ROW 08 Supra, 17 mg/dm^3 dla węgla WG-12 i ponad 24 mg/dm^3 dla węgla F-300 (tab. 4).

Tabela 3

Stężenia końcowe (równowagowe) dwuoktylosulfobursztynianu sodu po procesie sorpcji na wybranych węglach aktywnych, mg/dm^3

Stężenie początkowe mg/dm^3	Węgiel ROW 08 Supra				Węgiel WG-12				Węgiel F-300			
	pH roztworu				pH roztworu				pH roztworu			
	2	4	6	8	2	4	6	8	2	4	6	8
50	0	0,8	1,5	2	0	1,2	2	2,8	0	1,2	2	3
75	1	2	3	4,5	1,1	2	3	4,2	1,7	3,1	4,8	6,5
100	2	4	6,5	8,5	2,2	3,5	5,6	7,5	2,8	4,8	8	10,9
125	4	6,5	10	12	4,8	8	13,2	17,2	6,1	10,3	7,2	22
150	6,5	8	13	15	9	14	22,4	30,9	9,2	15	25	32,5

Maksymalne różnice między stężeniami końcowymi uzyskanymi na węglach ROW 08 Supra i F-300 dochodzą do $13,5 \text{ mg/dm}^3$. Również podczas sorpcji laurylosiarczanu sodu podobnie jak dwuoktylosulfobursztynianu sodu wartość pH jest decydującym parametrem o wielkości sorpcji. Pomimo tego, że laurylosiarczan sodu ma znacznie mniejszą masę cząsteczkową niż dwuoktylosulfo-

bursztynianu sodu najskuteczniej jego sorpcja przebiegała na węglu ROW 08. Podobny wynik uzyskano dla dwuoktylosulfobursztynianu sodu. Węgiel ten nie charakteryzuje się najwyższą powierzchnią właściwą, ale posiada największą ilość mezoporów. Prawdopodobnie więc większość mikroporów nie jest dostępna dla badanych zanieczyszczeń.

Tabela 4

Stężenia końcowe (równowagowe) laurylosiarczanu sodu po procesie sorpcji na wybranych węglach aktywnych, mg/dm³

Stężenie początkowe mg/dm ³	Węgiel ROW 08 Supra				Węgiel WG-12				Węgiel F-300			
	pH roztworu				pH roztworu				pH roztworu			
	2	4	6	8	2	4	6	8	2	4	6	8
50	0,8	1	1,5	2	1	1,5	2	2,4	1,4	2,2	2,8	3,5
75	2	3,5	4,5	5	2,4	3,8	4,8	5,5	2,3	3,8	5	6,4
100	3	5	6	8	3,5	6	8	9,4	6,4	10,8	14	17,5
125	5	8	10	13	8	12	16	19,2	9,6	15,6	20	24,5
150	10	15	20	24	13	19	25,2	30	13,2	23,5	31,2	37,5

Ponieważ pH ma dość duże znaczenie podczas sorpcji badanych anionów, można przypuszczać, że obok sił van der Waalsa na sorbowane cząsteczki działają również ugrupowania tlenowe. Ponieważ w kwaśnych roztworach zasadowe ugrupowania tlenowe zdolne do wymiany anionów są zdysocjowane, to proces ten może być jednym ze zjawisk odpowiadających za poprawę efektów sorpcji anionowych SPC. Sorpcja badanych anionowych SPC zachodzi w dużej ilości w całym badanym zakresie pH (kwaśnym, obojętnym i zasadowym), można więc przypuszczać, że zjawisko sorpcji właściwej jest dominujące, a wymiana jonowa jedynie je wspomaga, gdy proces prowadzony jest z roztworów kwaśnych. Między dodatkowo naładowaną powierzchnią w roztworach kwaśnych a anionami następuje przyciąganie elektrostatyczne, które może przyczyniać się do poprawy pojemności adsorpcyjnej badanych węgli [11, 12, 15, 16].

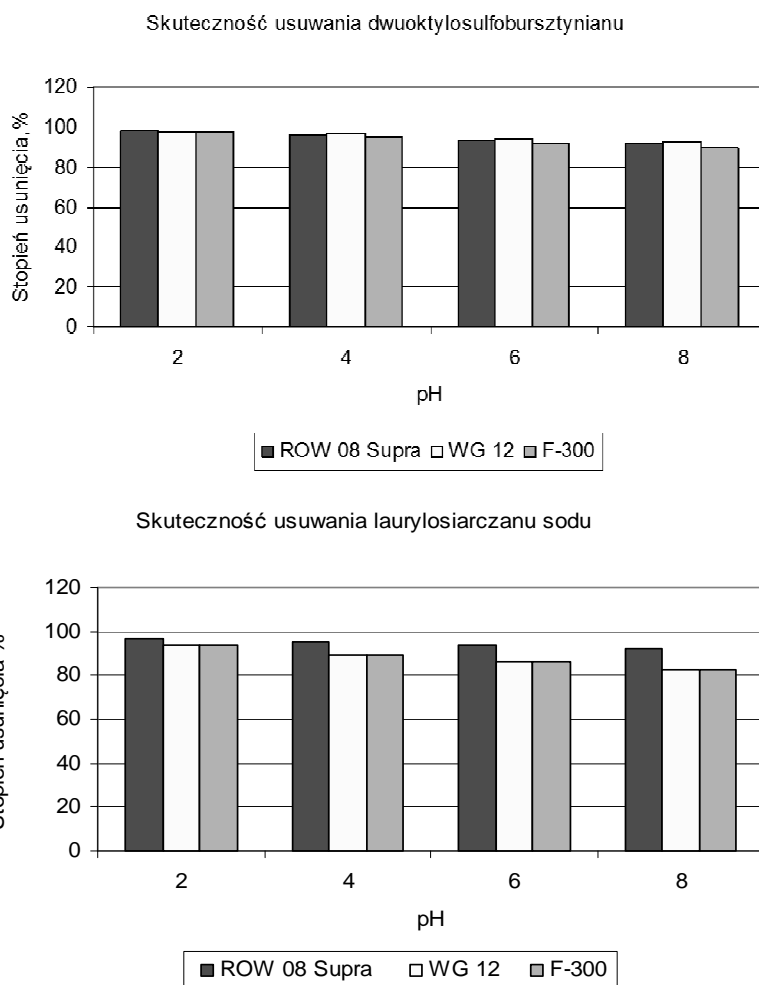
Na wszystkich badanych węglach aktywnych lepiej adsorbował się związek o wyższej masie cząsteczkowej - dwuoktylosulfobursztynian sodu. Proces adsorpcji na węglach aktywnych pozwala na wysoki stopień usunięcia substancji powierzchniowo czynnych z roztworów wodnych. Skuteczność usuwania obu związków z roztworów wodnych wyliczono ze wzoru

$$\eta = [(C_p - C_k)/C_p] \cdot 100\% \quad (2)$$

gdzie η - skuteczność sorpcji.

W przypadku anionowych substancji powierzchniowo czynnych stopień usunięcia w zależności od pH roztworu wynosi: 82,5÷97% dla laurylosiarczanu

sodu i 89÷98% dla dwuoktylosulfobursztynianu sodu przy stężeniu początkowym $C_p = 100 \text{ mg/dm}^3$ (rys. 3).



Rys. 3. Skuteczność usuwania anionowych substancji powierzchniowo czynnych na węglach aktywnych przy stężeniu początkowym $C_p = 100 \text{ mg/dm}^3$

Podsumowanie

Z przeprowadzonych badań wynika, że adsorpcja na węglach aktywnych jest skuteczną metodą usuwania anionowych substancji powierzchniowo czynnych z roztworów wodnych. Wszystkie użyte w badaniach węgle aktywne F-300, WG-12 i ROW-08 Supra z dużą skutecznością sorbowały wybrane anionowe SPC, niemniej najlepszym spośród nich okazał się węgiel ROW 08 Supra, charakteryzujący się największą ilością mezoporów, które prawdopodobnie były de-

cydujące podczas sorpcji dość dużych cząsteczek SPC. Z przeprowadzonych badań wynika, że pH roztworu, z którego prowadzony jest proces sorpcji, ma istotny wpływ na wielkość adsorpcji. Różnice między pojemnościami sorpcyjnymi uzyskanymi podczas sorpcji z roztworów o różnych pH są większe niż wówczas, gdy sorpcja zachodziła na różnych węglach aktywnych. Wraz ze wzrostem pH spada pojemność adsorpcyjna badanych węgli wobec anionowych substancji powierzchniowo czynnych. Kwaśny odczyn roztworu przyczynia się do poprawy efektywności usuwania anionowych substancji powierzchniowo czynnych z wody. Taką zależność zauważono dla obu badanych anionowych związków. Wysoki stopień usuwania anionowych substancji powierzchniowo czynnych w całym badanym zakresie pH (od 2 do 8) może świadczyć, że dominującymi siłami wiążącymi sorbaty są siły van der Waalsa. Wyraźny wzrost sorpcji z kwaśnych roztworów sugeruje wspomaganie tych sił przyciąganiem elektrostatycznym między anionami a zdysocjowanymi dla niskich wartości pH roztworu zasadowymi grupami funkcyjnymi na powierzchni węgla aktywnych.

W wyniku przeprowadzonych badań można sformułować następujące wnioski:

1. Sorpcja na węglach aktywnych jest skuteczną metodą usuwania z wody badanych anionowych surfaktantów: dwuoktylosulfobursztynianu sodu i laurylosiarczanu sodu.
2. Decydującym parametrem w badaniach była wartość pH roztworu. Im niższe pH roztworu, tym większa sorpcja. Różnice między pojemnościami sorpcyjnymi uzyskanymi podczas sorpcji z roztworów o pH 2 i 8 są większe niż wówczas, gdy sorpcja zachodziła na różnych węglach aktywnych.
3. Najwyższe pojemności sorpcyjne w przypadku obydwu sorbatów uzyskano dla węgla ROW 08 Supra, charakteryzującego się największą, spośród użytych w badaniach węgli aktywnych, ilością mezoporów.
4. Na wszystkich badanych węglach aktywnych lepiej adsorbował się związek o wyższej masie molowej - dwuoktylosulfobursztynian sodu.

Opracowano na podstawie badań wykonywanych w ramach BW-401/202/07 w Instytucie Inżynierii Środowiska Politechniki Częstochowskiej.

Literatura

- [1] Choma J., Jaroniec B., Gwizdalski M., Burakiewicz-Mortka W., Adsorpcja związków organicznych z roztworów wodnych na węglach, *Ochrona Środowiska* 1995, 1(56), 11-17.
- [2] Przondo J., Związki powierzchniowo czynne i ich zastosowanie w chemii gospodarczej, Wydawnictwo Politechniki Radomskiej, Radom 2004.
- [3] Dojlido J.R., *Chemia wody*, PWN, Warszawa 1987.
- [4] Zwoździak J., Człowiek, środowisko, zagrożenie, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2002.
- [5] Ermina A.O., Golovina V.V., Ugai M.Y., Rudkovski A.V., Activated carbon from waste wood in wastewater treatment to remove surfactants, *Russian Journal of Applied Chemistry* 2004, 77, 775-778.

- [6] Bartkiewicz B., *Oczyszczanie ścieków przemysłowych*, Wyd. Naukowe PWN, Warszawa 2002.
- [7] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 28 stycznia 2009 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzeniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego, DzU Nr 27, poz. 169.
- [8] Dębowski Z., Kryteria doboru węgla aktywnego do oczyszczania wody, *Prace Naukowe Głównego Instytutu Górniczo-Katowice* 1994, 792, 3-18.
- [9] Ayrami E., Dumam O., Removal of anionic surfactants from aqueous solution by adsorption onto high area activated carbon cloth studied by in situ UV spectroscopy, *Journal of Hazardous Material* 2007, 148, 75-82.
- [10] Schotean N., van der Ham L.G.J, Euvernik G.-J.W., de Haan A.B., Selection and evaluation of adsorbents for the removal of anionic surfactants from laundry rising water, *Water Research* 2007, 41, 4233-4241.
- [11] Xiao J.-X., Zhang Y., Wang Ch., Zhang J., Wang Ch.-M., Bao Y.-X., Zhao Z.-G., Adsorption of cationic surfactants mixtures on activated carbon, *Carbon* 2005, 43, 1032-1038.
- [12] Banasal R.Ch., Goyal M., *Adsorpcja na węglu aktywnym*, WNT, Warszawa 2009.
- [13] Kaleta J., *Substancje powierzchniowo czynne w środowisku wodnym*, *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 2005, 8/1, 99-115.
- [14] Lach J., Wolny L., Wolski P., The usage of activated carbons on the adsorption of copper, lead, cadmium, nickel and chromium from water solution, *International Congress of Chemical and Process Engineering*, Praha 2008, 178-188.
- [15] Jankowska H., Świątkowski A., Starastin L., Ławrienienko-Omiczyńska J., *Adsorpcja jonów na węglu aktywnym*, PWN, Warszawa 1991.
- [16] Bautista-Toledo M.J., Mendez-Diaz J.D., Sabchez-Polo M., Rivera-Utrilla J., Ferro-Garcia M.A., Adsorption of sodium dodecylbenzenesulfonate on activated carbons, Effects of solution chemistry and presence of bacteria, *Journal of Colloid and Interface Science* 2008, 317, 11-17.

The Influence of Solution pH on the Adsorption of Anionic Surfactants

Laboratory examination of adsorption of two anionic surfactants (sodium dioctylsulphosuccinate and sodium lauryl sulfate) on three commercial activated carbons: WG-12, F-300 and ROW 08 was carried out. The process of the adsorption was provided under the static conditions in the range of concentration 50-150 mg/dm³ at defined pH levels (2, 4, 6, 8). Activated carbons adsorbed the anionic surfactants (SPC) with high effectiveness.

The presented results shows that there is some correlation between pH and adsorption. When pH is high adsorption is low. It was observed that the removal degree of anionic surfactants is the best at pH = 2, regardless of kinds active carbon. Differences in sorption capacities of activated carbons for various values of pH were not significant. The physical sorption was a dominant process. Among of activated carbons the highest sorption capacity showed the carbon called ROW 08 Supra in relation to both sorbates. This carbon had the largest number of mesopores. During the process of the sorption of sodium dioctylsulphosuccinate, the effectiveness on all activated carbons was comparable.

Keywords: adsorption, activated carbon, pH, anionic surfactants