

Lidia DĄBEK¹, Ewa OZIMINA¹ i Anna PICHETA-OLEŚ¹

SORPCYJNO-KATALITYCZNA ROLA WĘGLA AKTYWNEGO W PROCESIE USUWANIA FIOLETU KRystalicznego Z ROZTWORU WODNEGO W OBECNOŚCI NADTLENKU WODORU

SORPTIVE-CATALITIC ROLE OF ACTIVATED CARBON IN THE PROCESS OF REMOVING CRYSTAL VIOLET FROM THE AQUEOUS SOLUTION IN THE PRESENCE OF HYDROGEN PEROXIDE

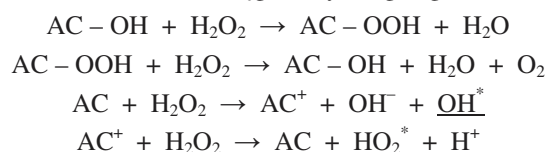
Abstrakt: Węgłe aktywne odgrywają ważną rolę w procesach oczyszczania wód, ścieków oraz gazów. Analizując efektywność tych procesów, bierze się pod uwagę głównie właściwości sorpcyjne węgli aktywnych, pomijając ich zdolności katalityczne. Dane literaturowe wskazują, że węgle aktywne katalizują reakcję rozkładu utleniaczy, takich jak nadtlenek wodoru czy ozon z utworzeniem najsilniejszego czynnika utleniającego, jakim jest rodnik hydroksylowy. Reakcja ta z powodzeniem może być wykorzystana do utleniania zanieczyszczeń organicznych w roztworach wodnych. W układzie węgiel aktywny - utleniacz - zanieczyszczenia organiczne najprawdopodobniej mają miejsce zarówno procesy sorpcji, jak i katalitycznego utleniania substancji organicznych. W prezentowanej pracy podjęto badania nad efektywnością usuwania fioletu krystalicznego z roztworu wodnego w obecności różnych węgli aktywnych i nadtlenku wodoru ($C_d = 20 \text{ mg/dm}^3$, $\text{CH}_2\text{O}_2(1) = 375 \text{ mg/dm}^3$, $\text{CH}_2\text{O}_2(2) = 3750 \text{ mg/dm}^3$, $m_{ac} = 0,5 \text{ g}$, $t = 160 \text{ min}$). W badaniach wykorzystano handlowy węgiel aktywny WDex, węgiel aktywny WDex utleniany nadtlenkiem wodoru oraz węgiel aktywny WDex nasycony fioletem krystalicznym i poddany regeneracji za pomocą $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ i $\text{Fe}^{2+}/\text{CaO}_2$ (sorpcja - utlenianie zaadsorbowanych substancji). Zaobserwowano, że w zadanych warunkach skuteczność usuwania barwnika w obecności węgla i utleniacza jest większa (72 mg/g) w porównaniu do sorpcyjnych zdolności węgla aktywnych (34 mg/g). Stwierdzono również, że wydajność tego procesu zależy zarówno od rodzaju zastosowanego węgla aktywnego, jak i od ilości nadtlenku wodoru oraz sposobu realizacji procesu. Wykazano, że efektywność usuwania fioletu krystalicznego z roztworu wodnego jest większa w przypadku realizacji tego procesu w układzie węgiel aktywny - fiolet krystaliczny - nadtlenek wodoru, w porównaniu do usuwania barwnika poprzez sorpcję na węglu aktywnym - regeneracja węgla aktywnego - ponowna regeneracja (56 mg/g). Uzyskane wyniki badań potwierdzają zarówno sorpcyjne, jak i katalityczne właściwości węgli aktywnych w analizowanym procesie.

Słowa kluczowe: węgiel aktywny, utlenianie, sorpcja, fiolet krystaliczny, nadtlenek wodoru

Węgłe aktywne charakteryzujące się rozwiniętą strukturą porowatą i wynikającą z tego dużą powierzchnią właściwą o specyficznych właściwościach chemicznych znajdują liczne zastosowania w procesach oczyszczania wód, ścieków oraz gazów [1]. Przy wykorzystaniu węgli aktywnych w procesach usuwania zanieczyszczeń zarówno z fazy ciekłej, jak i gazowej bierze się przede wszystkim pod uwagę ich zdolności sorpcyjne. W mniejszym stopniu zwraca się uwagę na ich zdolności katalityczne, które w połączeniu z właściwościami sorpcyjnymi węgla aktywnego z powodzeniem mogą być stosowane do usuwania zanieczyszczeń. Jako przykład można rozważyć wykorzystanie węgla aktywnego w procesach usuwania związków organicznych metodą AOP [2-7]. W tej metodzie usuwanie substancji organicznych polega zarówno na ich utlenianiu za pomocą rodnika

¹ Katedra Inżynierii i Ochrony Środowiska, Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska, Politechnika Świętokrzyska, al. Tysiąclecia Państwa Polskiego 7, 25-314 Kielce, tel. 41 342 46 89, fax 41 344 37 84, email: ldabek@tu.kielce.pl

hydroksylogowego OH^* , generowanego w układzie reakcyjnym nadtlenu wodoru lub ozonu w obecności promieniowania UV, jak również odczynnika Fentona (to znaczy H_2O_2 i jonów Fe^{2+}) [8] z udziałem lub bez promieni UV. Powstające u układzie reakcyjnym rodniki hydroksylogowe OH^* charakteryzują się wysokim potencjałem utleniającym (2,7 mV), co czyni je najskuteczniejszym z utleniaczy. Jak wskazują dane literaturowe [7, 9], rodniki hydroksylogowe tworzą się również w układzie reakcyjnym zawierającym nadtlenek wodoru lub ozon w obecności węgla aktywnego zgodnie z równaniami:



Proces ten może być wykorzystywany zarówno do utleniania związków organicznych obecnych w roztworze, jak i zaadsorbowanych na powierzchni węgla aktywnego.

Przykładem zastosowania sorpcyjno-katalitycznych właściwości węgla aktywnych do usuwania zanieczyszczeń organicznych z roztworów wodnych może być oczyszczanie ścieków pochodzących z przemysłu farbiarskiego i włókienniczego. Ścieki te zawierają w swoim składzie zarówno barwniki, jak i nadtlenek wodoru wykorzystywany na etapie bielenia [10, 11]. Dla tych ścieków jako metodę ich oczyszczania można zaproponować sorpcję na węglu aktywnym, a także utlenianie zanieczyszczeń z wykorzystaniem rodników hydroksylogowych.

W tej pracy połączono sorpcyjne i katalityczne zdolności węgla aktywnego do usuwania barwnika, na przykładzie fioletu krystalicznego, z roztworu wodnego zarówno drogą sorpcji, jak i utleniania nadtlaniem wodoru w obecności węgla aktywnego WDex świeżego i zregenerowanego. Regenerację nasyconego fioletem krystalicznym węgla aktywnego WDex prowadzono z wykorzystaniem odczynnika Fentona $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ i modyfikowanego odczynnika Fentona Fe^{2+}/Ox , który charakteryzuje się tym, że utleniacz (Ox) wprowadzany do układu reakcyjnego jest alternatywnym źródłem nadtlenu wodoru generowanym w środowisku reakcji. Zapewnia to stopniowe tworzenie się rodników hydroksylogowych oraz ich efektywniejsze wykorzystanie. Celem badań było porównanie efektywności usuwania barwnika z roztworu zarówno drogą sorpcji oraz utlenienia, jak i dokonanie oceny skuteczności zastosowanej metody regeneracji węgla aktywnego i możliwości jego ponownego wykorzystania.

Metodyka badań

W badaniach wykorzystano:

- handlowy węgiel aktywny WDex produkcji Gryfskand, powszechnie wykorzystywany jako sorbent,
- węgiel aktywny WDex poddany wstępnemu utlenianiu, o symbolu WDex / H_2O_2 ,
- węgiel aktywny WDex nasycony roztworem fioletu krystalicznego, a następnie regenerowany odczynnikiem Fentona, o symbolu WDex/ $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$,
- węgiel aktywny WDex nasycony roztworem fioletu krystalicznego, a następnie regenerowany modyfikowanym odczynnikiem Fentona (Ox), o symbolu WDex/ Fe^{2+}/Ox .

Sorpcja fioletu krystalicznego na badanych węglach aktywnych

W kolbach stożkowych o pojemności 300 cm³ odważono kolejno po 0,1 g, 0,2 g, 0,5 g, 1,0 g i 1,5 g każdego z węgli aktywnych: WDex, WDex/Fe²⁺/H₂O₂, WDex/Fe²⁺/Ox, a następnie zadawano roztworem fioletu krystalicznego o stężeniu C_{fk} = 20 mg/dm³ i wytrząsano w czasie 12 godzin (czas wyznaczony na podstawie wyników wcześniejszego badania kinetyki sorpcji).

Utlenianie węgla aktywnego WDex nadtlenkiem wodoru

W kolbach stożkowych o pojemności 300 cm³ odważono 0,5 g świeżego węgla aktywnego WDex, a następnie zadawano wodą destylowaną oraz roztworem H₂O₂ w ilości zapewniającej stężenie 3750 mg H₂O₂/dm³ i całość intensywnie mieszano przez 160 min, po czym zlewano roztwór nad węgla aktywnego. Procedurę utleniania powtarzano dwukrotnie. Następnie węgiel aktywny płukano wodą destylowaną 4x200 cm³. Tak przygotowany węgiel aktywny oznaczono symbolem WDex/H₂O₂.

Regeneracja węgla aktywnego WDex nasyconego fioletem krystalicznym

Węgiel WDex po sorpcji nasycony fioletem krystalicznym, po oddzieleniu od roztworu, bez suszenia umieszczono w zlewce i zadawano wodą destylowaną. Następnie wprowadzano H₂O₂ lub Ox w ilości 300 mg/dm³ przy pH środowiska reakcji na poziomie 3-4, po czym do układu reakcyjnego wprowadzono siarczan(VI) żelaza(II) (FeSO₄·7H₂O) w stosunku masowym (w przeliczeniu na Fe²⁺) Fe²⁺/H₂O₂ lub Ox = 1 : 4. Całość mieszano przez 20 min w temperaturze pokojowej, po czym węgiel płukano wodą destylowaną 5 x 100 cm³ wodą. Tak przygotowane węgle aktywne oznaczono odpowiednio symbolami WDex/Fe²⁺/H₂O₂ i WDex/Fe²⁺/Ox.

Sorpcyjno-utleniające usuwanie fioletu krystalicznego z roztworu wodnego

Do kolby stożkowej o poj. 300 cm³ odważono kolejno po 0,5 g wybranych węgli aktywnych: WDex, WDex/H₂O₂, WDex/Fe²⁺/H₂O₂ i WDex/Fe²⁺/Ox, a następnie zadawano roztworem barwnym w ilości 200 cm³ o stężeniu ok. 20 mg/dm³ oraz roztworem H₂O₂ w ilości zapewniającej stężenie 3750 mg H₂O₂/dm³ i całość intensywnie mieszano przez 160 min. W określonych odstępach czasu w mieszaninie reakcyjnej oznaczano stężenie barwnika. Po czasie 160 min dekantowano roztwór z nad węgla aktywnego i zadawano kolejną porcją świeżego roztworu fioletu krystalicznego o stężeniu ok. 20 mg/dm³ i nadtlenkiem wodoru. Procedurę powtarzano wielokrotnie aż do znacznego obniżenia skuteczności odbarwienia.

Analiza zmian stężenia fioletu krystalicznego

Analiza zmian stężenia fioletu krystalicznego w roztworze wodnym wyznaczano z użyciem spektrofotometru UV/VIS Marcel Media przy długości fali λ = 590 nm.

Pomiar pH wyciągu wodnego badanych węgli aktywnych

1,0 g węgla zadawano 20 cm³ wody destylowanej, wytrząsano przez 1 godzinę i pozostawiano na 24 godziny w temperaturze pokojowej. Następnie dokonywano pomiaru pH roztworu pozostającego w kontakcie z węglem aktywnym.

Omówienie wyników badań

W pierwszym etapie badań oceniono skuteczność usuwania fioletu krystalicznego z roztworu wodnego drogą sorpcji na węglu aktywnym WDex. Z izotermy sorpcji wynika, że sorpcja tego barwnika do poziomu ok. 12 mg/g ma przebieg typowo langmuirowski, po czym zdecydowanie wzrasta, osiągając maksimum zdolności sorpcyjnych na poziomie 32 mg/g. Wydłużenie czasu sorpcji nawet do 24 godz. nie wpływa na zwiększenie efektywności sorpcji. Po nasyceniu węgla aktywnego barwnikiem staje się on odpadem, który musi być odpowiednio zutylizowany. Jedną z możliwości jego utylizacji jest regeneracja poprzez chemiczne utlenianie zaadsorbowanych substancji. W przedstawianych badaniach nasycony fioletem krystalicznym węgiel aktywny WDex poddano chemicznej regeneracji, wykorzystując do tego celu odczynnik Fentona (WDex/Fe²⁺/H₂O₂) oraz modyfikowany odczynnik Fentona (WDex/Fe²⁺/Ox). Różnica w procedurze regeneracji polegała na tym, że w przypadku odczynnika Fentona rozkład zaadsorbowanych substancji (w tym przypadku fioletu krystalicznego) zachodzi w obecności nadtlenu wodoru i jonów Fe²⁺ wprowadzanych równocześnie do układu w środowisku kwaśnym. Natomiast w przypadku wykorzystania do regeneracji modyfikowanego odczynnika Fentona nadtlenek wodoru jest generowany stopniowo i bezpośrednio w układzie reakcyjnym. W obu przypadkach tworzą się rodniki hydroksylowe odpowiedzialne za proces rozkładu substancji organicznej, ale w przypadku modyfikowanego odczynnika Fentona uzyskuje się większą efektywność tego procesu.

Skuteczność procesu regeneracji oceniono na podstawie zdolności sorpcyjnych zregenerowanych węgli aktywnych WDex/Fe²⁺/H₂O₂ i WDex/Fe²⁺/Ox. Z przebiegu izoterm sorpcji statycznej wynika, że zarówno zdolność sorpcyjna, jak i mechanizm sorpcji na świeżym węglu aktywnym WDex oraz węgla aktywnym po regeneracji odczynnikami Fentona są porównywalne zarówno co do wartości, jak i mechanizmu. Sorpcja fioletu krystalicznego na zregenerowanych węglach aktywnych do wartości 10÷12 mg/g ma langmuirowski przebieg, po czym wzrasta do poziomu 30 mg/g. Taki przebieg izoterm może wskazywać na zmianę orientacji przestrzennej sorbowanych molekuł po wypełnieniu określonej powierzchni (wykorzystaniu określonych centrów aktywnych) tak świeżego, jak i zregenerowanego węgla aktywnego i/lub udział innego typu oddziaływań węgiel aktywny-barwnik.

Wyniki badań sorpcji statycznej na węglu aktywnym WDex świeżym i zregenerowanym WDex/Fe²⁺/H₂O₂ i WDex/Fe²⁺/Ox wskazują, że sorpcja jest skutecznym procesem usuwania fioletu krystalicznego z roztworu wodnego. Wyniki te wskazują również, że zastosowana procedura regeneracji w stosunku do węgla nasyconego barwnikiem jest skutecznym procesem i pozwala na odzysk sorbentu, który z powodzeniem może być ponownie wykorzystany. Należy jednak zauważyć, że pomimo iż sorpcja na węglach aktywnych zapewnia usuwanie zanieczyszczeń z roztworu wodnego, to proces ten wymaga długiego czasu kontaktu sorbentu i sorbatu. Z tego też względu w kolejnym etapie badań do układu fiolet krystaliczny - węgiel aktywny wprowadzono nadtlenek wodoru. Jak wynika z danych literaturowych [3], węgiel aktywny katalizuje rozkład nadtlenu wodoru w kierunku utworzenia rodników hydroksylowych. Zatem w zadanych warunkach powinien być widoczny szybszy efekt odbarwienia roztworu.

W pierwszym etapie tej części badań do roztworu fioletu krystalicznego wprowadzono nadtlenek wodoru w ilości zapewniającej stężenie 3750 mg/dm³. Jak wskazują wyniki

pomiarów, nadtlenek wodoru, pomimo swoich utleniających właściwości nie powoduje zmian stężenia barwnika, co oznacza, że nie zachodzi reakcja utlenienia w układzie fiolet krystaliczny - nadtlenek wodoru. Natomiast po wprowadzeniu do roztworu barwnika nadtlenu wodoru i węgla aktywnego WDex ($C_{fk} = 20 \text{ mg/dm}^3$, $\text{CH}_2\text{O}_2 = 3750 \text{ mgH}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$, $m_{\text{WDex}} = 0,5 \text{ g}$) obserwuje się, w porównaniu do wyników sorpcji, zdecydowane zwiększenie skuteczności odbarwiania roztworu. W tych warunkach już po upływie 20 min osiąga się 80% redukcję barwy, a całkowite odbarwienie roztworu po upływie ok. 120 min reakcji. Następnie tę samą porcję węgla aktywnego zadano jeszcze dwukrotnie nową porcją fioletu krystalicznego i nadtlenu wodoru, obserwując równie efektywne odbarwienie roztworu. To wskazuje, że w układzie reakcyjnym musi powstawać czynnik utleniający odpowiedzialny za rozkład fioletu krystalicznego. Tym czynnikiem są najprawdopodobniej tworzące się w reakcji węgiel aktywny - nadtlenek wodoru rodniki hydroksylowe, a węgiel aktywny jest katalizatorem tej reakcji. Natomiast zadając tę samą porcję węgla aktywnego kolejnymi dawkami barwnika i utleniacza, obserwuje się nieznaczne spowolnienie reakcji utleniania. W tych warunkach 50% ubytek stężenia barwnika obserwuje się po upływie ok. 80 min. Pomimo obserwowanego spowolnienia procesu odbarwiania roztworu fioletu krystalicznego w efekcie końcowym w przeliczeniu na 1 g węgla aktywnego WDex w procesie sorpcji usunięte zostaje 32 mg/g fioletu krystalicznego, a w obecności tego węgla i nadtlenu wodoru ilość usuniętego barwnika wynosi aż 72 mg/g. Należy jednak zauważyć, że procesowi temu towarzyszy 3,6% ubytek masy węgla aktywnego.

Szukając wyjaśnienia przyczyny zmiany szybkości odbarwiania kolejnych porcji roztworu fioletu krystalicznego w obecności węgla aktywnego i nadtlenu wodoru, węgiel ten poddano wstępnemu działaniu utleniacza, a następnie zastosowano go do usuwania barwnika z roztworu w warunkach analogicznych jak poprzednio. Wyniki zmiany stężenia fioletu krystalicznego w kolejnych porcjach roztworu są porównywalne do wyników uzyskanych dla węgla aktywnego WDex, począwszy od czwartej porcji odbarwianego roztworu. Wyniki te wskazują, że wstępne utlenianie powierzchni węgla aktywnego WDex nadtleniem wodoru z punktu widzenia prowadzonej reakcji rozkładu barwnika nie jest korzystne. To tłumaczy dużą skuteczność działania świeżego węgla aktywnego WDex w układzie węgiel aktywny - fiolet krystaliczny - nadtlenek wodoru i utratę zdolności sorpcyjno-katalitycznych na skutek jego kontaktu z nadtlaniem wodoru. Należy jednak zauważyć, że również i w tym przypadku sumaryczna ilość usuniętego barwnika wynosi 48 mg/g węgla aktywnego i jest wyższa w porównaniu do wyników sorpcji dla świeżego węgla aktywnego WDex. Trzeba też zwrócić uwagę na fakt, że i w tym przypadku reakcji utleniania barwnika towarzyszy również utlenianie matrycy węglowej, o czym świadczy 5,3% ubytek masy węgla aktywnego.

Analizując wpływ właściwości węgla aktywnego na skuteczność usuwania fioletu krystalicznego z roztworu wodnego, w badaniach wykorzystano zregenerowane węgle WDex/ $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ oraz WDex/ Fe^{2+}/Ox . Węgłe te charakteryzowały się zdolnościami sorpcyjnymi porównywalnymi jak dla świeżego WDex. Natomiast kolejne wyniki badań wskazują, że po wprowadzeniu chemicznie zregenerowanych węgli do układu reakcyjnego fiolet krystaliczny - H_2O_2 obserwuje się, co prawda, odbarwienie roztworu, co świadczy o rozkładzie barwnika, ale skuteczność tego procesu jest porównywalna do działania węgla aktywnego wstępnie utlenionego WDex/ H_2O_2 . Przy czym należy zwrócić uwagę, że w zadanych warunkach sumaryczna ilość usuniętego barwnika w obecności węgla

WDex/Fe²⁺/Ox wynosi 56 mg/g i jest większa w porównaniu do wyników sorpcji. Natomiast całkowita efektywność procesu utleniania barwnika w obecności węgla aktywnego regenerowanego odczynnikami Fentona WDex/Fe²⁺/H₂O₂ była zdecydowanie mniejsza i wynosiła zaledwie 24 mg/g. Te wyniki potwierdzają wcześniejszy wniosek, że w układzie fiolet krystaliczny-H₂O₂-węgiel aktywny usuwanie barwnika z roztworu zachodzi nie na skutek sorpcji, ale jest efektem utlenienia, a katalizatorem tej reakcji jest węgiel aktywny. Jednocześnie niższa skuteczność analizowanego procesu w porównaniu do wyników uzyskanych w obecności świeżego WDex świadczy, że zmiana chemicznego charakteru powierzchni węgla na skutek kontaktu z utleniaczem nie ma większego wpływu na zdolności sorpcyjne węgla aktywnego względem fioletu krystalicznego, ale obniża jego zdolności katalityczne względem reakcji rozkładu nadtlenu wodoru i powstawania rodników hydroksylowych. Niestety z uwagi na obecność w badanych węglach aktywnych popiołu niemożliwe było oznaczenie grup funkcyjnych, określających charakter chemiczny powierzchni węgla aktywnego. Z tego też względu oznaczono jedynie pH wyciągów wodnych. Stwierdzono, że odczyn wyciągu węgla aktywnego WDex jest zasadowy i wynosi 8,60. Odczyn wyciągu wodnego węgla aktywnego po regeneracji odczynnikami Fentona jest kwaśny o pH = 4,0. Natomiast odczyn wyciągu wodnego węgla aktywnego regenerowanego modyfikowanym odczynnikami Fentona jest prawie obojętny pH = 6,5, pomimo że regeneracja prowadzona była w roztworze o pH = 3,0. To wskazuje, że katalitycznemu usuwaniu fioletu krystalicznego z roztworu wodnego sprzyja środowisko zasadowe, którego źródłem może być zarówno powierzchnia węgla aktywnego, jak i obecny popiół czy też inne substancje wprowadzane na etapie regeneracji modyfikowanym odczynnikami Fentona.

Należy też zauważyć, że reakcji utleniania fioletu krystalicznego w roztworze towarzyszy ubytek masy węgla aktywnego, przy czym ubytek ten jest zróżnicowany. Najmniejszy ubytek masy 3,6% zaobserwowano dla świeżego węgla aktywnego WDex przy jednocześnie największej wydajności reakcji utlenienia barwnika zachodzącej w jego obecności. Ubytek masy, jaki towarzyszy reakcji utleniania fioletu krystalicznego w obecności węgla WDex/H₂O₂ i WDex/Fe²⁺/Ox, jest porównywalny, i wynosi 5,3%. Natomiast ubytek węgla aktywnego regenerowanego odczynnikami Fentona WDex/Fe²⁺/H₂O₂ w tej samej reakcji sięga aż 10%, co eliminuje możliwość jego wykorzystania. Wyniki te wskazują, że w powstające w układzie reakcyjnym barwnik-utleniacz-węgiel aktywny rodniki hydroksylowe nie tylko wchodzi w reakcję z substancją organiczną obecną w roztworze, ale również z matrycą węglową, powodując z jednej strony zmianę charakteru chemicznego powierzchni węgla aktywnego, a z drugiej skutkując całkowitym utlenieniem materiału węglowego.

Podsumowanie

Wyniki przeprowadzonych badań wskazują, że węgiel aktywny WDex z powodzeniem może być wykorzystany do sorpcyjnego usuwania fioletu krystalicznego z roztworu wodnego. Co więcej, sorbent ten po wykorzystaniu można poddać skutecznej regeneracji chemicznej, wykorzystując do tego celu odczynnik Fentona i modyfikowany odczynnik Fentona. Zdolności sorpcyjne zregenerowanych węgli aktywnych WDex/Fe²⁺/H₂O₂ i WDex/Fe²⁺/Ox są porównywalne do zdolności sorpcyjnych świeżego węgla WDex. Jednocześnie wykazano, że wykorzystując do usuwania fioletu krystalicznego z roztworu

wodnego węgla aktywnego WDex w obecności nadtlenu wodoru, uzyskuje się zdecydowany wzrost skuteczności tego procesu. Skuteczność usuwania barwnika drogą sorpcji na węglu WDex wynosi 32 mg/g, natomiast w obecności węgla aktywnego i nadtlenu wodoru wydajność reakcji wynosi 72 mg/g. To wskazuje, że w układzie reakcyjnym musiał powstawać czynnik utleniający (inny niż nadtlenek wodoru), odpowiedzialny za rozkład fioletu krystalicznego. Tym czynnikiem są najprawdopodobniej tworzące się w reakcji węgiel aktywny-nadtlenek wodoru rodniki hydroksylowe, a węgiel aktywny jest katalizatorem tej reakcji. Stwierdzono również, że utlenianiu ulega nie tylko obecny w roztworze barwnik, ale również i powierzchnia węgla aktywnego, co zmienia jej charakter chemiczny. Proces utleniania powierzchni węgla aktywnego nie jest korzystny, ponieważ z jednej strony obniża zdolności katalityczne węgla aktywnego względem reakcji rozkładu nadtlenu wodoru i powstawania rodników hydroksylowych, a z drugiej prowadzi do znacznego ubytku masy.

Podziękowania

Praca została wykonana w ramach projektu badawczego nr N N205 1993 33 finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

Udział w konferencji studentki studiów III stopnia został sfinansowany ze środków projektu „Program Rozwojowy Potencjału Dydaktycznego Politechniki Świętokrzyskiej w Kielcach: kształcenie na miarę sukcesu”, Umowa UDA-POKL.04.01.01-00-175/08-02, współfinansowanego ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego w ramach PO KL, Priorytet IV, Działanie 4.1, Podziałanie 4.1.1.

Literatura

- [1] Bansal R.Ch. i Goyal M.: Activated Carbon Adsorption. Taylor & Francis Group, Boca Raton-London-New York-Singapore 2005.
- [2] Chakinala A.G., Bremner D.H., Burgess A.E. i Namkung K.C.: *A modified advanced Fenton process for industrial wastewater treatment*. Water Sci. Technol., 2007, **55**, 59-65.
- [3] Sánchez-Polo M., Salhi E., Rivera-Utrilla J. i von Gunten U.: *Combination of ozone with activated carbon as an alternative to conventional advanced oxidation processes*. Ozone-Sci. Eng., 2006, **28**, 237-245.
- [4] Parisheva Z., Nusheva L. i Danova N.: *Advanced oxidation of solutions containing formaldehyde part I. Combined effect of ozone and hydrogen peroxide*. Environ. Protect. Eng., 2003, **29**, 5-14.
- [5] Langley L.A. i Fairbrother D.H.: *Effect of wet chemical treatments on the distribution of surface oxides on carbonaceous materials*, Carbon, 2007, **45**, 47-54.
- [6] Santos V.P., Pereira M.F.R., Faria P.C.C. i Orfão J.J.M.: *Decolourisation of dye solutions by oxidation with H₂O₂ in the presence of modified activated carbons*. J. Hazard. Mater., 2009, **162**, 736-742.
- [7] Vogelpohl A.: *Applications of AOPs in wastewater treatment*. Water Sci. Technol., 2007, **55**, 207-211.
- [8] Barbusiński K.: *John H. Fenton - short biography and brief history of Fenton reagent discovery*. Chem. Dydakt. Ekol. Metrol., 2009, **14**(1-2), 101-105.
- [9] Richard S., Horng R.S. i Tseng I.-Chin: *Regeneration of granular activated carbon saturated with acetone and isopropyl alcohol via a recirculation process under H₂O₂/UV oxidation*. J. Hazard. Mater., 2008, **154**, 366-372.
- [10] Mikułka M. (red.): Charakterystyka technologiczna przemysłu włókienniczego w Unii Europejskiej. Ministerstwo Środowiska, Warszawa 2003.
- [11] Barbusiński K.: *Oczyszczanie ścieków przemysłowych metodami katalitycznymi z wykorzystaniem nadtlenu wodoru*. Chemik, 2001, **2**, 31-36.

SORPTIVE-CATALYTIC ROLE OF ACTIVATED CARBON IN THE PROCESS OF REMOVING CRYSTAL VIOLET FROM THE AQUEOUS SOLUTION IN THE PRESENCE OF HYDROGEN PEROXIDE

Faculty of Civil and Environmental Engineering, Kielce University of Technology

Abstract: Activated carbons play an important role in the processes of purifying waters, wastewaters and gases. While analyzing the effectiveness of these processes mainly the sorptive properties of the activated carbons are considered, taking no account of their catalytic abilities. According to the data presented in the literature, activated carbons catalyze the decomposition of oxidants such as hydrogen peroxide or ozone creating the hydroxyl radical, which is the strongest oxidating factor. This reaction may be used to oxidate the organic impurities in the aqueous solutions. In the activated carbon - oxidant - organic impurities system most probably both the processes of sorption and catalytic oxidation of the organic compounds take place. In this paper the effectiveness of removing the crystal violet from the aqueous solution in the presence of various activated carbons and hydrogen peroxide was examined ($C_0 = 20 \text{ mg/dm}^3$, $\text{CH}_2\text{O}_2(1) = 375 \text{ mg/dm}^3$, $\text{CH}_2\text{O}_2(2) = 3750 \text{ mg/dm}^3$, $m_{ac} = 0.5 \text{ g}$, $t = 160 \text{ min}$). In the research the commercial activated carbon WDex, activated carbon WDex oxidated with hydrogen peroxide and activated carbon WDex saturated with crystal violet and regenerated with $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ i $\text{Fe}^{2+}/\text{CaO}_2$ (sorption - oxidation of adsorbed compounds) were used. It has been observed that in specified conditions the effectiveness of removing the dye in the presence of carbon and oxidant is greater (72 mg/g) than the sorptive abilities of the activated carbons (34 mg/g). It has been also concluded that the efficiency of the process depends on the type of the activated carbon used, the amount of the hydrogen peroxide and the method of carrying out the process. It has been also show that the effectiveness of removing crystal violet from the aqueous solution is greater when the process is carried out in the activated carbon - crystal violet - hydrogen peroxide system than in case of removing the dye by the sorption on activated carbon - regeneration of the activated carbon - subsequent regeneration (56 mg/g). The results of the research confirm both the sorptive and catalytic properties of the activated carbons in the analyzed process.

Keywords: activated carbon, oxidation, sorption, crystal violet, hydrogen peroxide