

Elżbieta BEZAK-MAZUR¹ i Dagmara ADAMCZYK¹

WPLYW CZASU REGENERACJI NA ZDOLNOŚCI SORPCYJNE WĘGLA AKTYWNEGO WD-EXTRA*

EFFECT OF REGENERATION TIME ON ADSORPTION CAPACITY OF ACTIVATED CARBON WD-EXTRA

Abstrakt: Zużyte lub zestarzałe węgle aktywne zaliczane są do odpadów niebezpiecznych i należy poddawać je procesowi utylizacji lub odzysku. Obecnie poszukuje się prostych, skutecznych i ekonomicznych metod regeneracji zużytych sorbentów węglowych. W pracy zaprezentowano badania regeneracji zużytego w procesie adsorpcji barwników węgla aktywnego WD-extra. Zaproponowano regenerację przy użyciu reagenta Fentona, który jest doskonałym utleniaczem. W celu wyznaczenia optymalnych warunków regeneracji została ona przeprowadzona w różnym czasie, tj. 30, 60, 120, 180, 300 i 480 min. Dla zregenerowanego tym odczynnikiem węgla aktywnego zbadano jego zdolności sorpcyjne w odniesieniu do wybranych barwników. Do badań wybrano dwa barwniki kwasowe, tj. zieleń naftolową B i błękit metylowy. Stężenie obu barwników wynosiło 400 mg/dm³. Cykl adsorpcja - regeneracja został powtórzony 6-krotnie. Badaniom zdolności sorpcyjnych węgla aktywnego wyrażonych adsorpcją właściwą towarzyszyła kontrola ubytku masy adsorbentu. Wyniki przeprowadzonych badań pozwoliły na stwierdzenie, iż wraz ze wzrostem czasu regeneracji zwiększa się ubytek masy węgla aktywnego. Po VI regeneracjach w czasie 30 min odnotowano ubytek masy ok. 5% i ok. 8%, odpowiednio dla zieleni naftolowej B i błękitu metylowego. Natomiast 6-krotna regeneracja w czasie 480 min spowodowała ubytek masy o ok. 13% (zieleń naftolowa B) i ok. 21% (błękit metylowy). Izotermny sorpcji otrzymane dla węgla regenerowanych w zróżnicowanym czasie są bardzo podobne, a odnotowany ubytek masy wraz z wydłużeniem czasu regeneracji pozwolił na stwierdzenie, że optymalnym czasem regeneracji może być 30 min.

Słowa kluczowe: węgiel aktywny, barwniki, regeneracja, reagent Fentona

Ścieki z przemysłu farbiarskiego i tekstylnego zawierają w swoim składzie barwniki (obecnie jest ponad 10 000 barwników przemysłowych o szacunkowo obliczonej produkcji 7 x 10⁵ ton rocznie na całym świecie), oleje mineralne i silikonowe, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, pestycydy, detergenty, kwasy nieorganiczne, silne utleniacze, stosowane jako środki wybielające, kleje oraz alkalia [1-3].

Barwniki należą do syntetycznych lub naturalnych związków organicznych absorbujących światło widzialne w zakresie 400-700 nm, które znalazły zastosowanie do barwienia różnorodnych materiałów, tj. tkanin, papieru, skór, tworzyw sztucznych oraz kosmetyków. Większość barwników nie ulega biodegradacji, osłabiają one przenikanie światła do wody i hamują procesy fotosyntezy oraz zwiększają chemiczne i biologiczne zapotrzebowanie tlenu. Niektóre barwniki charakteryzują się działaniem toksycznym, kancerogennym lub mutagennym w stosunku do organizmów żywych i dlatego powinny być usuwane ze ścieków, zanim dotrą one do zbiorników wodnych [4-6].

Wśród metod usuwania barwników z roztworów wodnych wymienić można cztery główne rodzaje, tj. chemiczne (chlorowanie/ozonowanie, utlenianie „na mokro”, utlenianie reagentem Fentona), mechaniczne (sedymentacja, filtracja), biologiczne i fizykochemiczne (koagulacja, flokulacja, adsorpcja) [4, 7-9]. Pośród wymienionych metod adsorpcja jest

¹ Katedra Inżynierii i Ochrony Środowiska, Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska, Politechnika Świętokrzyska, al. Tysiąclecia Państwa Polskiego 7, 25-314 Kielce, email: ebezak@tu.kielce.pl, dagmara.adamczyk@o2.pl

*Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'12, Zakopane, 10-13.10.2012

szeroko stosowana w procesie usuwania barwników ze ścieków [10]. Metoda ta charakteryzuje się dużą skutecznością oraz w porównaniu z innymi metodami usuwania barwników jest efektywna ekonomicznie [11].

Najpopularniejszym adsorbentem jest węgiel aktywny (granulowany lub pylisty). Do głównych parametrów decydujących o efektywności procesu adsorpcji na sorbencie węglowym zalicza się dużą powierzchnię właściwą ($800\text{-}1500\text{ m}^2/\text{g}$), pojemność adsorpcyjną, rozkład i rozmiar porów oraz charakter chemiczny powierzchni węglowej [12].

Zużyte węgle aktywne stają się odpadem niebezpiecznym, który musi być poddany procesowi utylizacji i recyklingu. Sorbenty węglowe mogą być poddawane wielokrotnej regeneracji, nie tracąc przy tym swoich zdolności sorpcyjnych. Liczba cykli regeneracji jest zależna od typu węgla aktywnego, obszaru jego wykorzystania oraz okresu pracy pomiędzy kolejnymi regeneracjami [13].

W praktyce stosowane są różnorodne metody regeneracji węgla aktywnych, tj. termiczne, chemiczne, gazowe, elektrochemiczne i elektryczne, elektrotermiczne, biologiczne, z wykorzystaniem promieni rentgenowskich lub mikrofalowych, ultradźwiękami, mieszane [13]. Obecnie coraz częściej stosuje się regenerację z wykorzystaniem tworzenia się rodników hydroksylowych, do której należą Nowoczesne (Zaawansowane) Procesy Utleniania (Advanced Oxidation Processes - AOP). Do tego celu stosuje się: nadtlenek wodoru, ozon, promieniowanie UV, ultradźwięki oraz katalizatory, np. TiO_2 , Fe^{2+} , Fe^{3+} - w różnych kombinacjach [14].

Jedną z metod regeneracji chemicznej z wykorzystaniem rodników hydroksylowych jest zastosowanie reagenta Fentona, składającego się z mieszaniny nadtlenu wodoru i jonów żelaza(II) [14]. Węgle aktywne katalizują proces tworzenia się rodników hydroksylowych, co jednocześnie wpływa na utlenienie zaadsorbowanych na powierzchni sorbentu węglowego zanieczyszczeń [15]. Powstające w trakcie reakcji Fentona rodniki hydroksylowe wyróżniają się bardzo wysokim potencjałem redoks ($2,7\text{ mV}$) [14]. Zaletami zastosowania reakcji Fentona są [16, 17]:

- skuteczność rozkładu związków organicznych przy łatwo dostępnych reagentach i niskich kosztach procesu,
- nie powstają żadne chlorowane związki organiczne jak w przypadku chlorowania czy ozonowania.

Doceniając możliwości regeneracji węgla, jakie daje reakcja Fentona, podjęto badania wykorzystania zregenerowanego tą metodą sorbentu węglowego WD-extra do usuwania barwników kwasowych z roztworów wodnych, tj. zieleni naftolowej B i błękitu metylowego.

Celem pracy było sprawdzenie wpływu czasu regeneracji reagentem Fentona na zdolności sorpcyjne węgla aktywnego WD-extra, którym towarzyszyła kontrola ubytku masy.

Materiał i metody badań

Charakterystyka węgla aktywnego

W eksperymencie zastosowano świeży węgiel aktywny WD-extra (Gryfskand), który jest wykorzystywany m.in. w procesie oczyszczania wody. Jest to formowany węgiel

aktywny, otrzymany z pyłu węgla kamiennego i lepszycza poprzez prasowanie cylindrycznych granul, a następnie ich wysuszenie, karbonizowanie i aktywowanie parą wodną [18]. Według danych literaturowych [19], jego zdolności sorpcyjne, tj. powierzchnia właściwa ($1050 \text{ m}^2/\text{g}$), objętość porów ($0,95 \text{ cm}^3/\text{g}$) oraz liczba jodowa ($990 \text{ mg}/\text{g}$), wskazują, że ten węgiel aktywny może być doskonałym sorbentem.

Charakterystyka barwników

W eksperymencie użyto dwóch barwników kwasowych, tj. błękitu metylowego i zieleni naftolowej B.

Zieleń naftolowa B, o wzorze sumarycznym $\text{C}_{30}\text{H}_{15}\text{FeN}_3\text{Na}_3\text{O}_{15}\text{S}_3$, jest barwnikiem bardzo dobrze rozpuszczalnym w wodzie. Jej masa molowa wynosi $878,79 \text{ g}/\text{mol}$ [20].

Błękit metylowy, zwany też błękitem bawełnianym, należy do barwników triaminotrifenylometanowych o wzorze sumarycznym: $\text{C}_{37}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{Na}_2\text{O}_9\text{S}_3$. Barwnik ten w zależności od odczynu roztworu przyjmuje formę kwasową albo zasadową [20]. Masa molowa błękitu metylowego wynosi $799,8 \text{ g}/\text{mol}$. Jest on łatwo rozpuszczalny w wodzie, natomiast słabo rozpuszczalny w etanolu [20].

Przebieg eksperymentu

Adsorpcja na świeżym węglu aktywnym

W dwunastu kolbach stożkowych odmierzone po 2 g świeżego węgla aktywnego WD-extra. Następnie zadano do połowy kolb 100 cm^3 roztworu błękitu metylowego, a do pozostałych 100 cm^3 zieleni naftolowej B. Początkowe stężenia obu barwników wynosiły $400 \text{ mg}/\text{dm}^3$. Tak przygotowane próbki wytrząsano przez 10 godzin. Po tym czasie rozdzielono fazy, tj. roztwór barwnika i zużyty sorbent. Następnie sorbent węglowy został przemity wodą destylowaną i wysuszony w suszarce.

Adsorpcja na regenerowanym węglu aktywnym

Węgiel aktywny WD-extra po procesie adsorpcji został poddany procesowi regeneracji za pomocą reagenta Fentona, który został przyrządzony w poniższy sposób: do zlewki o pojemności 1 dm^3 wiano wodę destylowaną, następnie dodano stężonego kwasu siarkowego(VI), tak aby odczyn roztworu był około 3. Do przygotowanego roztworu dodano $10 \text{ cm}^3 \text{ FeSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$ (ilość jonów żelaza $9,27 \text{ mg}$) i $1,5 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$. Węgiel aktywny WD-extra zadano przygotowanym w powyższy sposób roztworem reagenta Fentona (500 cm^3), a następnie mieszano. Przeprowadzono regenerację w różnym czasie, tj. 30, 60, 120, 180, 300 i 480 min. Po wybranym czasie sorbent węglowy został przepłukany roztworem pH około 8 (woda destylowana + NaOH), po czym kilkakrotnie wodą destylowaną i ostatecznie wysuszony w suszarce. Przygotowany węgiel aktywny został ponownie użyty do przeprowadzenia adsorpcji obu barwników na węglu aktywnym WD-extra.

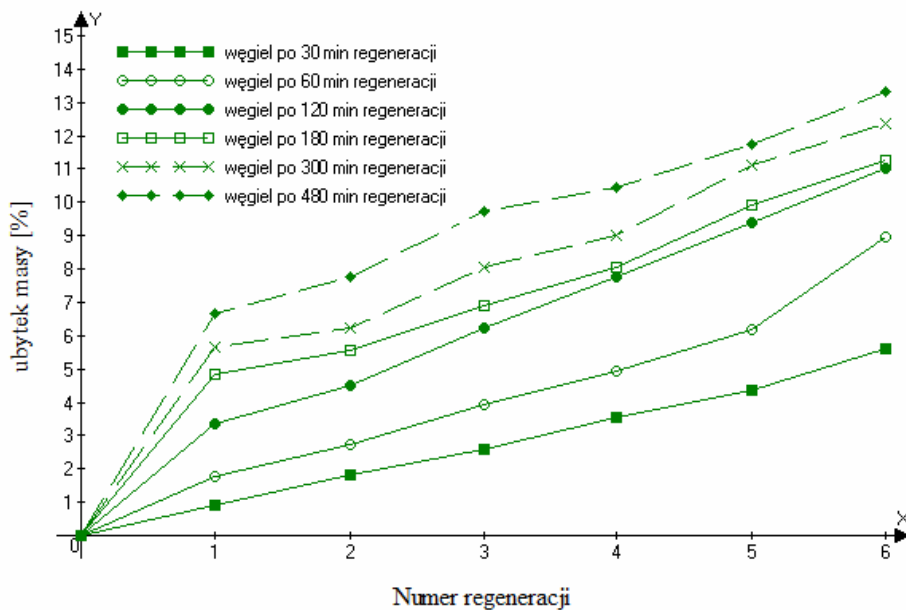
Oznaczenie stężenia barwnika

Stężenie obu barwników było oznaczane metodą spektrofotometryczną za pomocą spektrofotometru UV/VIS Marcel Media. Najpierw zarejestrowano widma dla obu

barwników. Dla zieleni naftolowej B zanotowano maksimum przy długości fali $\lambda = 715$ nm, a dla błękitu metylowego przy długości fali $\lambda = 591$ nm. Próbkę barwników po sorpcji pobierano pipetą z kolby stożkowej do plastikowej kuwety, następnie umieszczano je w spektrofotometrze i odczytywano na monitorze komputera stężenie barwnika, mierzone przy wcześniej wyznaczonej długości fali, czyli $\lambda = 715$ nm i $\lambda = 591$ nm, odpowiednio dla zieleni naftolowej B i błękitu metylowego.

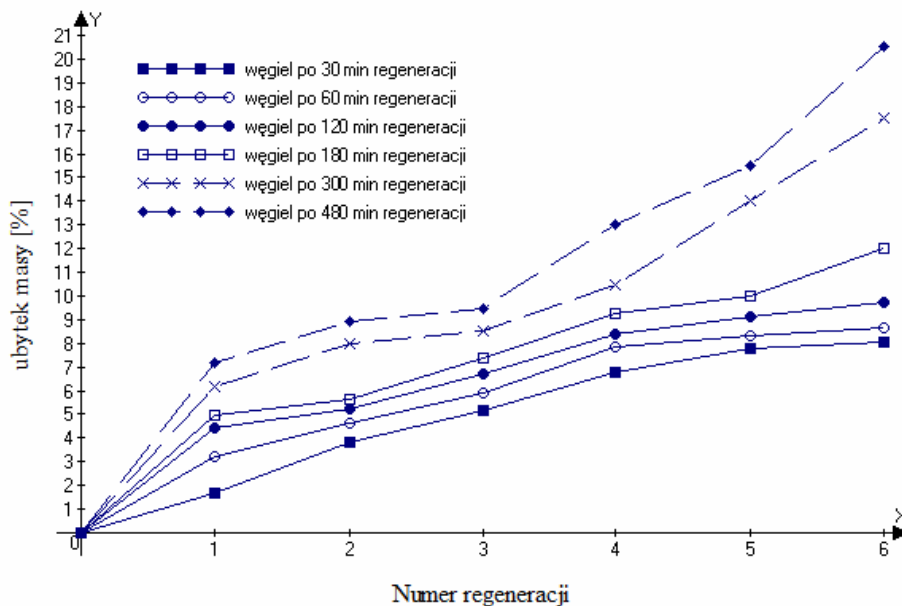
Zmiana parametrów węgla aktywnego WD-extra w czasie eksperymentu

W trakcie eksperymentu kontrolowano masę węgla aktywnego WD-extra. Na podstawie danych eksperymentalnych stwierdzono, iż wraz ze wzrostem czasu regeneracji zwiększa się ubytek masy węgla aktywnego. Rysunek 1 przedstawia ubytek masy węgla aktywnego zastosowanego do adsorpcji zieleni naftolowej B, natomiast rysunek 2 po adsorpcji błękitu metylowego.



Rys. 1. Procentowy ubytek masy węgla aktywnego WD-extra po regeneracji 30, 60, 120, 180, 300, 480 min użytego do adsorpcji zieleni naftolowej B

Fig. 1. The percentage loss in weight of active carbon to WD-extra regenerated in 30, 60, 120, 180, 300, 480 min used for the adsorption of naphthol green B



Rys. 2. Procentowy ubytek masy węgla aktywnego WD-extra po regeneracji 30, 60, 120, 180, 300, 480 min użytego do adsorpcji błękitu metylowego

Fig. 2. The percentage loss in weight of active carbon WD-extra regenerated in 30, 60, 120, 180, 300, 480 min used for the adsorption of methyl blue

Wyniki i ich analiza

W pierwszym etapie badań obliczono adsorpcję właściwą, korzystając ze wzoru [21]:

$$A = \frac{(C_0 - C_i) \cdot V}{m_C}$$

gdzie: C_0 i C_i - odpowiednio stężenie początkowe i równowagowe barwnika, V - objętość roztworu, m_C - masa suchego węgla aktywnego.

W przypadku świeżego węgla aktywnego WD-extra zastosowanego do adsorpcji zieleni naftolowej B otrzymano wartość adsorpcji właściwej wynoszącą ok. 17,87 mg/g. Zdolności sorpcyjne sorbentu węglowego po sześciu regeneracjach reagentem Fentona były niższe i adsorpcja właściwa wynosiła 15,64 mg/g (30 min), 16,67 mg/g (60 min), 16,47 mg/g (120 min), 16,55 mg/g (180 min), 16,89 mg/g (300 min) oraz 16,16 (480 min).

W przypadku świeżego węgla aktywnego WD-extra użytego do adsorpcji błękitu metylowego otrzymano wartość adsorpcji właściwej wynoszącą ok. 15,28 mg/g. Zdolności sorpcyjne węgla po sześciu regeneracjach reagentem Fentona były niższe i adsorpcja właściwa wynosiła 11,21 mg/g (30 min), 11,08 mg/g (60 min), 11,08 mg/g (120 min), 11,21 mg/g (180 min), 11,74 mg/g (300 min) oraz 11,79 (480 min).

Niekorzystnym efektem przeprowadzonej regeneracji jest ubytek masy węgla spowodowany wyflukiwaniem popiołów obecnych w porach oraz utlenianiem powierzchni właściwej węgla aktywnych zastosowanych w eksperymencie. Po sześciu regeneracjach w czasie 30 min odnotowano ubytek masy ok. 5% i ok. 8%, odpowiednio dla zieleni naftolowej B i błękitu metylowego. Natomiast 6-krotna regeneracja przez 480 min spowodowała ubytek masy o ok. 13% (zieleń naftolowa B) i ok. 21% (błękit metylowy).

Izotermy sorpcji otrzymane dla węgla regenerowanych w zróżnicowanym czasie są bardzo podobne, a odnotowany ubytek masy wraz z wydłużeniem czasu regeneracji pozwolił na stwierdzenie, że optymalnym czasem regeneracji może być 30 min.

Podsumowanie

Wyniki powyższych badań modelowych wskazują, iż adsorpcja na węglu aktywnym WD-extra może być prostą i efektywną metodą usuwania barwników. Dobre wyniki sorpcji uzyskano dla węgla świeżego WD-extra, dla którego adsorpcja właściwa wyniosła 17,87 i 15,28 mg/g, odpowiednio dla zieleni naftolowej B i błękitu metylowego. Po regeneracji reagentem Fentona zdolności sorpcyjne sorbentu węglowego WD-extra zmniejszyły się po sześciu regeneracjach, o czym świadczą wartości adsorpcji właściwej w przypadku obu barwników. Niekorzystnym zjawiskiem towarzyszącym sorpcji na regenerowanym węglu jest ubytek masy sorbentu, który po sześciu regeneracjach w czasie 30 minut wyniósł dla zieleni naftolowej B 5% (regeneracja 30 min) i 13% (regeneracja 480 min). W przypadku adsorpcji błękitu metylowego odnotowano ubytek masy 8% (regeneracja 30 min) i 21% (regeneracja 480 min). Dane eksperymentalne pozwoliły na stwierdzenie, że najkorzystniejszym czasem regeneracji węgla aktywnego WD-extra reagentem Fentona było 30 minut.

Literatura

- [1] Tan LS, Jain K, Rozaini CA. Adsorption of textile dye from aqueous solution on pretreated mangrove bark, an agricultural waste: equilibrium and kinetic studies. *J Applied Sci Environ Sanit.* 2010;5(3):283-294.
- [2] Picheta-Oleś A. The application of selected activated carbons to dye wastewater treatment. *Struct Environ.* 2010;3(2):52-58.
- [3] Santhi T, Manonmani S, Smitha T. Kinetics and isotherm studies on cationic dyes adsorption onto *Annona squamosa* seed activated carbon. *Int J Eng Sci Technol.* 2010;2(3):287-295.
- [4] Wawrzkievicz M. Zastosowanie sorbentów różnego typu w procesie usuwania barwników z roztworów wodnych i ścieków przemysłowych. *Przemysł Chem.* 2012;91(1):45-52.
- [5] Namasivayam C, Kavitha D. Dyes Pigments. 2002;54:47-58. DOI: 10.1016/S0143-7208(02)00025-6.
- [6] Raffiea Baseri J, Palanisamy PN Sivakumar P. Adsorption of reactive dye by a novel activated carbon prepared from *Thevetia peruviana*. *Int J Chem Res.* 2012;3(2):36-41.
- [7] Algidisawi AJK. A Study of ability of adsorption of some dyes on activated carbon from date's stones. *Aust J Basic Appl Sci.* 2011;5(11):1397-1403.
- [8] Kanawade SM, Gaikwad RW. *Int J Chem Eng Appl.* 2011;2:317-319. DOI: 10.7763/IJCEA.2011.V2.126.
- [9] Kannan N, Murugavel S. Comparative study on the removal of acid violet by adsorption on various low cost adsorbents. *Global NEST Journal.* 2008;10(3):395-403.
- [10] Bhattacharyya KG, Sharma A. Dyes Pigments. 2005;51:25-40. DOI: 10.1016/S0143-7208(01)00056-0.
- [11] Malarvizhi R, Ho Y. Desalination. 2010;264:97-101. DOI:10.1016/j.desal.2010.07.010.
- [12] Bansal RC, Goyal M. Adsorpcja na węglu aktywnym. Warszawa: Wyd. Naukowo-Techniczne; 2009.
- [13] Dąbek L. Regeneracja zużytych węgla aktywnych. Kielce: Wyd. Politechniki Świętokrzyskiej; 2007.
- [14] Świdarska R, Czerwińska M, Kutz R. Utlenianie zanieczyszczeń organicznych za pomocą odczynnika Fentona. VII Konf. Nauk. pt. Kompleksowe i szczegółowe problemy inżynierii Środowiska. Zeszyty Naukowe nr 22. Politechnika Koszalińska; 2005, 1-12.

- [15] Toledo LC, Silva ACB, Augusti R, Lago RM. *Chemosphere*. 2003;50:1049-1054. DOI: 10.1016/S0045-6535(02)00633-1.
- [16] Wąsowski J, Piotrowska A. Rozkład organicznych zanieczyszczeń wody w procesach pogłębionego utleniania. *Ochr Środow*. 2002;2(85):27-32.
- [17] Nawrocki J. Zaawansowane procesy utleniania w oczyszczaniu wody. *Ochr Środow*. 1999;3(74):31-36.
- [18] Choma J, Jaroniec M. Wykorzystanie metody termodynamicznej do charakterystyki strukturalnych i powierzchniowych właściwości węgla aktywnych. *Ochr Środow*. 2004;26(1):3-8.
- [19] Dąbek L, Ozimina E, Picheta-Oleś A. Ocena skuteczności usuwania wybranego barwnika z roztworu wodnego z wykorzystaniem węgla aktywnego i nadtlenu wodoru. *Mater. Konf. Oczyszczanie ścieków i przeróbka osadów ściekowych*, tom 4. Zielona Góra 2010, 281-295. XIII Konf. Nauk.-Techn. Woda - ścieki - odpady w środowisku. Zielona Góra, 17-18 czerwca 2010 roku.
- [20] Lillie RD. *Conn's Biological Stains*. Baltimore, MD, USA: Williams & Wilkins; 2010.
- [21] Atkins PW. *Chemia fizyczna*, Warszawa: Wyd Nauk PWN; 2001.

EFFECT OF REGENERATION TIME ON ADSORPTION CAPACITY OF ACTIVATED CARBON WD-EXTRA USED FOR THE ADSORPTION OF TWO ACID DYES

Chair of Environmental Engineering and Protection, Faculty of Civil and Environmental Engineering
Kielce University of Technology

Abstract: Worn or grown old activated carbons are classified as hazardous waste and they should be disposal or recovery. Currently simple, efficient and economical methods of regeneration of spent carbon sorbents is looked for. The paper presents a study in the regeneration of spent activated carbon WD-extra adsorption of dyes. Proposed regeneration using Fenton's reagent, which is an excellent oxidant. To determine the optimal conditions for regeneration has been carried out at different times 30, 60, 120, 180, 300 and 480 min. For this reagent's regeneration, activated carbon adsorption capacity was examined in its relation to the selected dyes. The study selected two acid dyes such as naphthol green B and methylene blue. The concentration of both dyes was 400 mg/dm³. Cycle of adsorption - regeneration was repeated 6-times. The study of the sorption capacity of activated carbon adsorption, expressed proper control of the weight loss was accompanied by the adsorbent. Results of this study has established that with increasing regeneration time increases the mass loss of activated carbon. After VI regenerations for 30 min was recorded weight loss of about 5 and 8%, respectively, for naphthol green B and methylene blue. While 6-times during regeneration of 480 min resulted in weight loss by about 13% (naphthol green B), and approximately 21% (methylene blue). Sorption isotherms obtained for carbon regenerated in different time are very similar, and the observed weight loss with prolonged regeneration time has established that the optimal recovery time can be 30 min.

Keywords: activated carbon, dyes, regeneration, Fenton's reagent

