



Wpływ właściwości węgla aktywnych na szybkość usuwania wybranych barwników z roztworów w obecności nadtlenu wodoru

*Lidia Dąbek, Ewa Ozimina, Anna Picheta-Oleś
Politechnika Świętokrzyska, Kielce*

1. Wstęp

Postępujący rozwój przemysłu nierozzerwalnie wiąże się z powstawaniem ścieków o złożonym składzie chemicznym, często charakteryzujących się obecnością substancji niebezpiecznych. Oczyszczanie tych ścieków, pomimo dostępności szeregu metod licznych, chemicznych i biologicznych, stanowi wciąż istotny problem. Szczególnie w przypadku gdy w ściekach obecne są substancje odporne na degradację i toksyczne w stosunku do mikroorganizmów.

Przykładem ścieków, których oczyszczanie nastęcza wiele problemów, są ścieki barwne pochodzące z przemysłu farbiarskiego, włókienniczego, poligraficznego. Występujące w tych ściekach barwniki to złożone cząsteczki organiczne i metaloorganiczne zawierające pierścienie aromatyczne i zawierające ugrupowania azowe, nitrowe, nitrozowe, chinoidowe, iminochinoidowe, polienowe lub disiarczkowe [1, 8, 9]. Z uwagi na ogromną ilość związków stosowanych jako barwniki, różnią-

cych się grupami chromoforowymi oraz podstawnikami nadającymi im specyficzne właściwości jak rozpuszczalność, polarność do ich usuwania ze ścieków konieczne jest stosowanie, a często nawet łączenie wielu metod takich jak biodegradacja, koagulacja, sorpcja, utlenianie i filtracja [1÷3, 7÷11]. Dane literaturowe [7, 9, 11], jak i wdrożone rozwiązania [10] wskazują, że coraz częściej do oczyszczania ścieków zawierających barwniki stosuje się metody pogłębionego utleniania (AOP *Advanced Oxidation Process*), wykorzystujące wysoki potencjał utleniający (2,8 mV) powstających w środowisku reakcji rodników hydroksylowych OH^* [14]. Rodniki te powstają w efekcie działania promieniowania UV na ozon lub nadtlenek wodoru oraz w reakcji Fentona w obecności lub bez promieniowania ultrafioletowego. Wysoko reaktywne rodniki hydroksylowe reagują praktycznie ze wszystkimi związkami organicznymi powodując ich rozkład na prostsze cząsteczki lub prowadząc do całkowitego utlenienia. To sprawia, że utlenianie chemiczne metodą AOP jest coraz częściej rozważane nie tylko jako uzupełnienie ale również jako alternatywa dla metod konwencjonalnych. Niestety poważną wadą metod AOP jest stosowanie znacznych ilości utleniaczy, z uwagi na rozcieńczenie zanieczyszczeń organicznych jak i możliwość powstawania produktów pośrednich utlenienia, co w konsekwencji prowadzi do zwiększenia ilości ścieków oraz kosztów. Z tego też względu istotnego znaczenia nabiera połączenie pogłębionego utleniania z sorpcją. Wprowadzony do układu reakcyjnego sorbent pozwala zarówno na zatężenie zanieczyszczeń jak i wiąże produkty pośrednie degradacji. Najkorzystniejszym sorbentem wydaje się być węgiel aktywny. Jak wskazują dane literaturowe [2, 9, 11, 13] katalizuje on rozkład utleniaczy takich jak ozon lub nadtlenek wodoru z utworzeniem reaktywnych rodników hydroksylowych. Połączenie w jednym procesie sorpcji i utlenienia katalizowanego węglem aktywnym zapewnia wzrost skuteczności usuwania barwników.

Celem prezentowanej pracy była ocena skuteczności usuwania z roztworu wodnego wybranych barwników takich jak fiolet krystaliczny i czerwień fenolowa, poprzez ich utlenianie nadtlenkiem wodoru w obecności różnych węgla aktywnych i podjęcie próby znalezienia zależności pomiędzy właściwościami fizykochemicznymi węgla oraz budową barwników i ilością utleniacza, a efektywnością procesu.

2. Metodyka badań

W badaniach wykorzystano następujące węgle aktywne:

- węgle handlowe świeże o symbolach WDex i WG-12, powszechnie wykorzystywane jako sorbenty,
- węgiel aktywny F-200 po okresie eksploatacji w instalacji oczyszczania wody oznaczony w pracy jako F-200S,
- węgiel aktywny F-200S zregenerowany z wykorzystaniem reakcji Fentona, oznaczony w pracy jako F-200R.

Dla wszystkich badanych węgla aktywnych oznaczono ich powierzchnię właściwą, objętość porów, zdolność do dechloracji (oznaczaną wg DIN 19603), liczbę adsorpcji jodu (oznaczaną wg PN-83/C-97555.04), zawartość popiołu (oznaczaną wg PN-84/C-97555.08) liczbę metylenową (oznaczaną wg PN-82/C-97555.03), liczbę detergentową (oznaczaną wg PN-84/C-97555.07), zawartość substancji rozpuszczalnych (oznaczaną wg PN-88/C-97555.11) oraz pH wyciągu wodnego. Strukturę porowatą określono na podstawie badań niskotemperaturowej adsorpcji azotu (77 K). Izotermę adsorpcji i desorpcji wyznaczono metodą objętościową przy użyciu aparatu Sorptomatic 1900. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 1.

- Sorpcja barwników

W kolbach stożkowych o pojemności 300 cm³ odważono kolejno po 0,1; 0,2; 0,5; 1,0 i 1,5 g każdego z węgla aktywnych: WDex, WG-12, F-200R, i F-200S, a następnie zadawano roztworem barwnym o stężeniu ok. 20 mg/L i wytrząsano w czasie 12 godzin (czas kontaktu wyznaczony w oparciu o wcześniejsze badania kinetyki sorpcji). Stężenie barwnika oznaczono spektrofotometrycznie.

- Analiza zmian stężenia czerwieni fenolowej i fioletu krystalicznego w roztworze w obecności nadtlenu wodoru.

Do kolby stożkowej o poj. 300 cm³ wprowadzono 200 cm³ roztworu barwnego o stężeniu około 20 mg/L oraz roztworu H₂O₂ w ilości zapewniającej stężenie 1500 mg H₂O₂/L. Całość intensywnie mieszano. W określonych odstępach czasu w mieszaninie reakcyjnej oznaczano stężenie barwnika metodą spektrofotometryczną. Badanie powtórzono dla stężenia utleniacza na poziomie 3750 i 7500 mg H₂O₂/L. Stężenie

barwnika oznaczono spektrofotometrycznie. Analizowano zmiany stężenia barwnika w czasie od 20÷160 minut.

- *Analiza zmian stężenia czerwieni fenolowej i fioletu krystalicznego w roztworze w obecności nadtlenu wodoru i węgla aktywnego*

Do kolb stożkowych o pojemności 300 cm³ wprowadzono 200 cm³ roztworu barwnego o stężeniu około 20 mg/L, dodawano odpowiednio 0,5 g badanego węgla aktywnego i H₂O₂ w ilości zapewniającej stężenie 1500 mg H₂O₂/L, 3750 mg H₂O₂/L i 7500 mg H₂O₂/L. Całość intensywnie mieszano. Analizowano zmiany stężenia barwnika w czasie od 20÷160 minut.

Tabela 1. Charakterystyka fizykochemiczna badanych węgli aktywnych
Table 1. Physical and chemical properties of the analyzed activated carbons

Węgiel aktywny	Parametr						
	zdolności dechloracji [cm]	liczba metylenowa [cm ³]	liczba adsorpcji jodu [mg/g]	zawartość popiołu [%]	zawartości substancji rozpuszczalnych w wodzie, [%]	S [m ² /g]	Vp [cm ³ /g]
WDex	5	36	990	20,64	1,07	1050	0,95
WG-12	4	32	1230	8,85	2,48	980	0,89
F-200S	7	24	710	7,28	1,16	720	0,72
F-200R	6	16	770	7,84	1,74	800	0,86

- *Regeneracja zużytego węgla aktywnego*

Do kolb stożkowych o pojemności 300 cm³ odważono 5 g węgla aktywnego przeznaczonego do regeneracji, a następnie dodano 200 cm³ wody destylowanej zakwaszonej kwasem siarkowym(VI) do pH = 3÷4,1 po czym wprowadzono jednocześnie roztwory FeSO₄ · 7 H₂O i H₂O₂

w ilości zapewniającej uzyskanie stosunku wagowego $\text{Fe}^{2+} : \text{H}_2\text{O}_2$ 1:5 i całość mieszano przez 30 minut. Następnie roztwór z odczynnikiem Fentona dekantowano, a węgiel płukano wodą destylowaną $5 \times 100 \text{ cm}^3$ i suszono w temperaturze 378 K do stałej masy.

3. Omówienie wyników badań

W pracy przedstawiono wyniki badań nad skutecznością usuwania wybranych barwników z roztworu wodnego z wykorzystaniem węgla aktywnego i nadtlenu wodoru. Obiektem badań były dwa barwniki fiolet krystaliczny i czerwień fenolowa, których obecność w środowisku wodnym jest niewskazana i powinny być usuwane ze ścieków. Fiolet krystaliczny, czyli chlorowodorek heksametylo-p-rozaniliny, zaliczany do barwników anilinowych, stosowany do barwienia tkanin, wyrobów papierniczych oraz farb drukarskich, zaliczany jest do substancji szkodliwych i niebezpiecznych dla środowiska [4]. W roztworze wodnym, o $\text{pH} > 2$, barwnik ten ma barwę fioletową i występuje jako kation. Jednocześnie wiadomo, że usuwanie fioletu krystalicznego ze ścieków metodami biologicznymi jest mało skuteczne z uwagi na toksyczność względem określonych grup mikroorganizmów [12].

Czerwień fenolowa czyli fenolosulfoftaleina, jest chemicznym związkiem organicznym, stosowanym najczęściej jako wskaźnik [dyr.] Zaliczany jest do barwników sulfonowych wykazujących tendencję do tworzenia w roztworach wodnych większych aglomeratów. W roztworach wodnych przy $\text{pH} < 6,4$ barwnik przyjmuje kolor żółty. W zakresie $\text{pH} 6,4 \div 8,2$ ma barwę czerwono-fioletowa i powyżej $\text{pH} 8,2$ barwę czerwoną. W roztworze wodnym w zakresie pH od $6,4 \div 8,2$ występuje zarówno formie kwasowej jak i zasadowej. W odróżnieniu od fioletu krystalicznego czerwień fenolowa jako barwnik nie jest zaliczana do substancji toksycznych nie mniej jednak w karcie charakterystyki substancji POCH S.A. jednoznacznie zaznaczone jest, że jest to substancja niepożądana w środowisku wodnym.

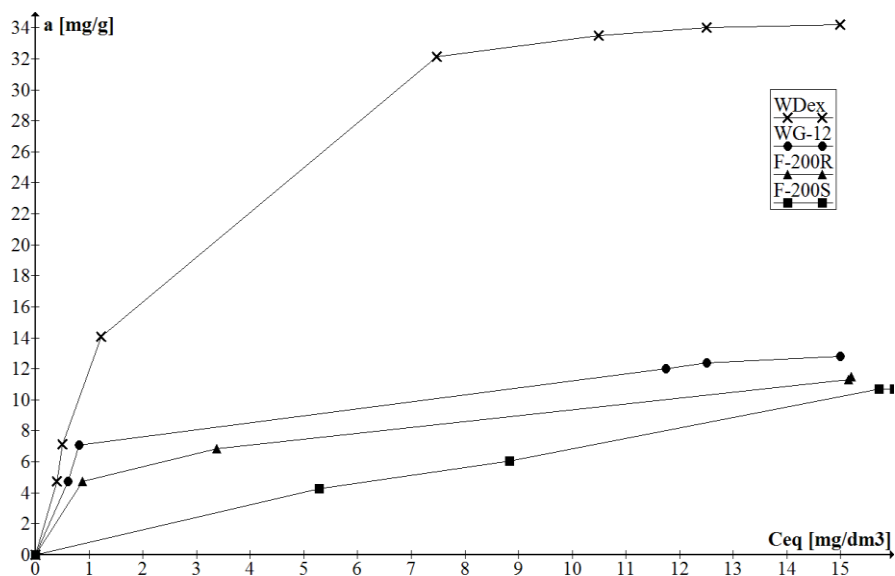
Badania nad skutecznością usuwania wybranych barwników w układzie – barwnik – węgiel aktywny – nadtlenek wodoru (jako utleniacz) poprzedzono analizą wydajności sorpcji na węglach aktywnych oraz podatnością barwników na utlenienie nadtlentkiem wodoru. Proces sorpcji realizowano z wykorzystaniem czterech węgla aktywnych. Dwa

spośród nich o symbolu WDex i WG-12 to świeże handlowe węgle aktywne stosowane powszechnie jako skuteczne sorbenty w tym również do usuwania zanieczyszczeń organicznych z fazy ciekłej. Kolejnym z wybranych do badań węgli był węgiel aktywny F-200, wycofany z instalacji po okresie wieloletniej eksploatacji w procesie uzdatniania wody, oznaczony symbolem F-200S. Wybór tego węgla wynikał z dwóch przesłanek, z jednej strony wybrano węgiel aktywny, który powinien wykazywać niską pojemność sorpcyjną względem barwników, a z drugiej, powinien posiadać zdolności katalityczne w stosunku do reakcji rozkładu H_2O_2 . Ostatnim z wybranych węgli był węgiel aktywny F-200S z zaadsorbowanymi na swojej powierzchni substancjami organicznymi, poddany regeneracji drogą chemicznego utlenienia z wykorzystaniem reakcji Fentona. Regeneracja miała skutkować przywróceniem zdolności sorpcyjnych i katalitycznych i możliwością ponownego wykorzystania węgla oznaczonego jako F-200R.

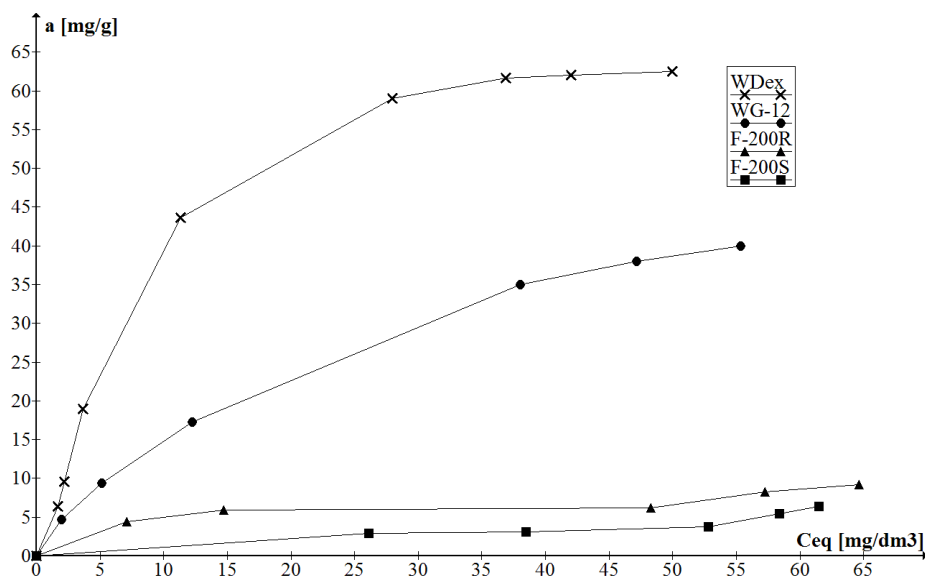
Jak wynika z danych przedstawionych w tabeli 1 wybrane do badań węgle aktywne w sposób znaczący różnią się właściwościami fizykochemicznymi. Świeże, handlowe węgle aktywne WDex i WG-12 charakteryzują się dużą powierzchnią właściwą wynoszącą odpowiednio $1050 \text{ m}^2/\text{g}$ dla węgla WDex i $980 \text{ m}^2/\text{g}$ dla węgla WG-12, przy jednoczesnej objętości porów ($0,95 \text{ cm}^3/\text{g}$ i $0,89 \text{ cm}^3/\text{g}$) i liczbie adsorpcji jodu ($990 \text{ mg}/\text{g}$ i $1230 \text{ mg}/\text{g}$) oraz liczbie metylenowej (36 cm^3 i 32 cm^3). Te parametry wskazują na dobre zdolności sorpcyjne wynikające z rozbudowanej struktury porowatej utworzonej przez mikro- i mezopory. W odróżnieniu od tych węgli aktywnych, jak należało oczekiwać, zużyty węgiel aktywny F-200S charakteryzuje się zdecydowanie niższą powierzchnią właściwą ($720 \text{ m}^2/\text{g}$), objętością porów ($0,72 \text{ cm}^3/\text{g}$), liczbą jodową ($710 \text{ mg}/\text{g}$) i liczbą metylenową (24 cm^3), co wskazuje na obecność zanieczyszczeń zaadsorbowanych w trakcie uzdatniania wody. W oparciu o dane literaturowe [2, 13] oraz wcześniejsze badania własne [5] ustalono optymalne warunki regeneracji tego węgla. Zastosowana procedura chemicznego utlenienia zaadsorbowanych zanieczyszczeń doprowadziła do częściowego odblokowania porów. Jak podano w tab. 1 powierzchnia właściwa zregenerowanego węgla F-200R wzrosła do poziomu $800 \text{ m}^2/\text{g}$ (powierzchnia właściwa świeżego handlowego węgla aktywnego F-200 wynosi 900 m^2), zwiększyła się również objętości porów ($0,86 \text{ cm}^3/\text{g}$) oraz liczba jodowa ($770 \text{ mg}/\text{g}$), ale była ona znacznie

niższa niż dla węgla świeżego, która wynosi 850 mg/g. Natomiast odnotowane, drastyczne zmniejszenie liczby metylenowej (16 cm^3) węgla aktywnego po regeneracji F-200R jest rudne do wyjaśnienia. Z uwagi na to, że badane węgle aktywne WDex i WG-12 to węgle handlowe zawierające znaczne ilości popiołu, a węgle F-200S i F-200R to sorbenty po okresie eksploatacji i obróbce utleniającej w środowisku kwaśnym, jednoznaczne określenie charakteru chemicznego powierzchni poprzez oznaczenie grup funkcyjnych metodą Boehma było niemożliwe, wyniki analizy termogravimetrycznej trudne do interpretacji. Z tego też względu ograniczono się do oznaczenia pH wyciągu wodnego. Wyniki badań wskazują, że pH wyciągu wodnego węgla aktywnego WDex wynosi 9,8, a dla węgla WG-12 7,2. Natomiast pH wyciągu wodnego węgla zużytego F-200S wynosiło 6,9, a węgla po regeneracji F-200R 4,5.

Przedstawione na rys. 1 i 2 izotermy sorpcji fioletu krystalicznego i czerwieni fenolowej wskazują na zróżnicowane zdolności sorpcyjne badanych węgli względem tych barwników. Zdecydowanie najlepszym sorbentem jest świeży handlowy węgiel WDex, którego zdolność sorpcyjna względem fioletu krystalicznego wynosi około 34 mg/g, a czerwieni fenolowej 63 mg/g. Natomiast zdolność sorpcyjna węgla WG-12 względem fioletu krystalicznego jest znacznie niższa i wynosi około 12 mg/g i jest praktycznie porównywalna do zdolności sorpcyjnych węgli aktywnych F-200S i F200-R. Natomiast zdolność sorpcyjna węgla aktywnego WG-12 względem czerwieni fenolowej wynosi 40 mg/g i jest zdecydowanie wyższa niż dla węgli F-200S i F-200R, dla których zdolność sorpcyjna w odniesieniu zarówno do czerwieni fenolowej jak i fioletu krystalicznego kształtuje się na poziomie ok. 10 mg/g. Przy czym zarówno w przypadku fioletu krystalicznego jak i czerwieni fenolowej, zdolność sorpcyjna zregenerowanego węgla aktywnego F-200R jest o około 15% wyższa niż dla węgla zużytego F-200S.



Rys. 1. Izotermy sorpcji fioletu krystalicznego na badanych węglach aktywnych
Fig. 1. Sorption isotherms of crystal violet on the analyzed activated carbons



Rys. 2. Izotermy sorpcji czerwieni fenolowej na badanych węglach aktywnych
Fig. 2. Sorption isotherms of phenol red on the analyzed activated carbons

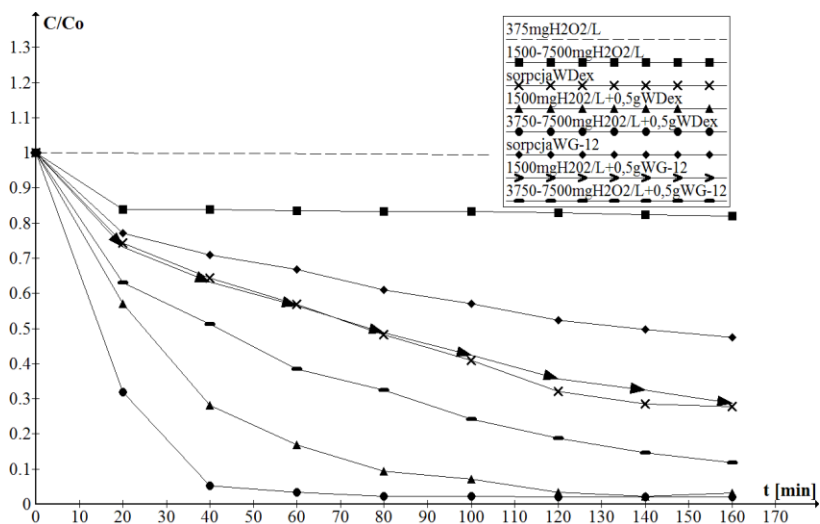
Uzyskane wyniki sorpcji można wyjaśnić biorąc pod uwagę budowę chemiczną barwników oraz fizykochemiczne właściwości węgla aktywnych. Z uwagi na to, że w cząsteczkach obu barwników występują po trzy pierścienie aromatyczne należy przypuszczać, że oddziaływania dyspersyjne pomiędzy zdelokalizowanymi elektronami π struktur grafenowych węgla aktywnego, a układem aromatycznym będą porównywalne w przypadku węgla świeżych i zregenerowanych. Natomiast korzystniejsze parametry struktury porowatej świeżych węgla aktywnych WDex i WG-12 przedstawione powyżej tłumaczą ich lepsze zdolności sorpcyjne wynikające z dostępności porów. W zadanych warunkach sorpcji, realizowanych przy pH na poziomie $7 \div 8,2$ fiolet krystaliczny występuje jako kation, natomiast czerwień fenolowa zarówno w postaci kwasowej jak i zasadowej, co umożliwi wiązanie obu form barwnika na różnych centrach aktywnych. To wyjaśnia wyższą sorpcję czerwieni fenolowej w porównaniu do fioletu krystalicznego i jest zgodne z danymi literaturowymi [6]. Mniejsza powierzchnia właściwa i objętość porów oraz bardziej kwasowy charakter węgla F-200S i F-200R są przyczyną ich niższych zdolności sorpcyjnych niezależnie od rodzaju barwnika. Należy też zauważyć, że jak wykazano w tabeli 2, wyznaczone izotermy sorpcji barwników na węglach WDex, WG-12 i F-200R są lepiej dopasowane do izoterm opisanych równaniem Langmuira natomiast sorpcję na węglu F-200S lepiej opisuje izoterma Freundlicha. Uzyskane wyniki sorpcji wskazują, że proces ten w przypadku świeżych węgla aktywnych można zastosować jako metodę usuwania analizowanych barwników, ale proces ten jest długi w czasie i w przemysłowej instalacji trudny do realizacji chociażby z uwagi na obecność innych sorbujących się substancji jak i zawiesin.

Tabela 2. Współczynniki równania izotermy Freundlicha i Langmuira w odniesieniu do adsorpcji czerwieni fenolowej i fioletu krystalicznego na badanych węglach aktywnych

Table 2. Equation coefficients of the Freundlich and Langmuir adsorption isotherms of phenol red and crystal violet on the analyzed activated carbons

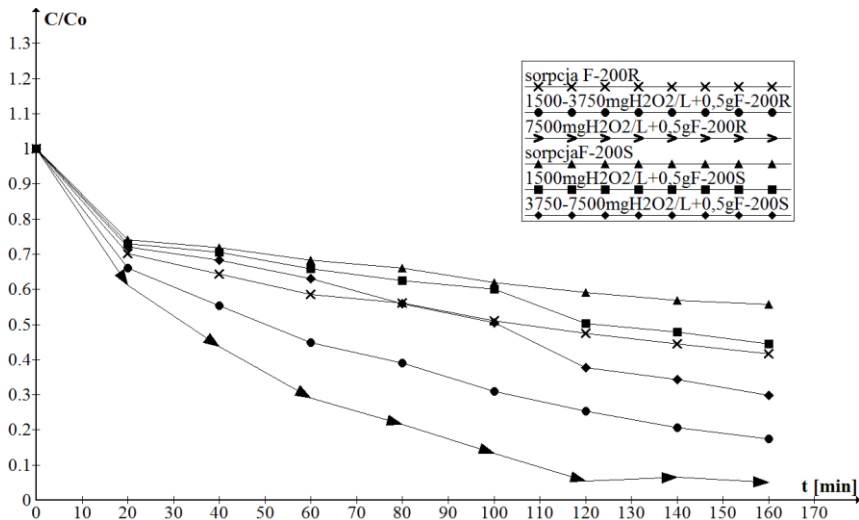
Węgiel aktywny	Fiolet krystaliczny						Czerwień fenolowa					
	Izoterma Freundlicha			Izoterma Langmuira			Izoterma Freundlicha			Izoterma Langmuira		
	k	n	R ²	a _m	k	R ²	k	n	R ²	a _m	k	R ²
WDex	9,73	1,92	0,956	50,00	0,33	0,997	6,21	1,54	0,934	83,33	0,67	0,968
WG-12	6,30	3,70	0,933	14,29	1,00	0,996	3,15	1,54	0,996	58,82	0,04	0,992
F-200R	4,79	3,23	0,996	12,99	0,45	0,994	0,18	0,98	0,706	9,52	0,09	0,894
F-200S	1,00	1,18	0,989	58,82	0,01	0,604	0,15	1,15	0,777	43,48	0,002	0,029

Inną metodą usuwania barwników z roztworu jest ich utlenianie. W prezentowanej pracy jako utleniacz zastosowano nadtlenek wodoru na różnym poziomie stężeń. Jak wskazują dane literaturowe [portugalska praca] niekatalityczne utlenianie substancji organicznych za pomocą H_2O_2 jest najskuteczniejsze w środowisku zasadowym, co tłumaczy się tworzeniem w tych warunkach utleniającego anionu nadtlenkowego ($\text{H}_2\text{O}_2 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HO}_2^-$, $\text{pK}_{\text{aH}_2\text{O}_2} = 11,6$) [9]. Z tego też względu reakcję barwnik – nadtlenek wodoru prowadzono przy pH około 8,2. Jak wykazano na rys. 3 i 4, zarówno w przypadku roztworu fioletu krystalicznego jak i czerwieni fenolowej i stężeniu utleniacza wynoszącym 375 mg $\text{H}_2\text{O}_2/\text{L}$ nie obserwuje się praktycznie żadnych efektów zmiany stężenia barwników. Wzrost stężenia utleniacza nawet do poziomu 7500 mg $\text{H}_2\text{O}_2/\text{L}$ nie zwiększa w sposób znaczący odbarwienia roztworu, co byłoby równoznaczne z rozkładem barwników. Natomiast wprowadzenie do układu reakcyjnego barwnik – H_2O_2 węgla aktywnych w sposób jednoznaczny przyspieszyło proces odbarwiania roztworów. Badania prowadzono przy ustalonym stężeniu fioletu krystalicznego i czerwieni fenolowej na poziomie 20 mg/L, stałej ilości węgla aktywnego w roztworze (0,5 g) i stężeniu nadtlenku wodoru w przedziale od 1500÷7500 mg/L. Najszybszą zmianę stężenia obserwuje się dla węgla WDex w odniesieniu do fioletu krystalicznego. W tym przypadku, przy stężeniu utleniacza na poziomie 1500 mg $\text{H}_2\text{O}_2/\text{L}$, już po 20 minutach reakcji obserwuje się 40% ubytek stężenia fioletu krystalicznego. Wzrost stężenia nadtlenku wodoru do poziomu 3750 mg $\text{H}_2\text{O}_2/\text{L}$ zapewnia w tym samym czasie 70% redukcję stężenia fioletu krystalicznego. Należy zauważyć, że wraz ze wzrostem stężenia utleniacza w układzie reakcyjnym w przedziale 1500÷3750 mg $\text{H}_2\text{O}_2/\text{L}$, obserwuje się przyspieszenie reakcji rozkładu i w przypadku stężenia utleniacza w układzie węgiel aktywny WDex – fiolet krystaliczny na poziomie 3750 mg $\text{H}_2\text{O}_2/\text{L}$ już po 80 minutach obserwuje się całkowite odbarwienie roztworu, podczas gdy ten sam efekt przy stężeniu 1500 mg $\text{H}_2\text{O}_2/\text{L}$ uzyskuje się po 120 minutach reakcji. Natomiast dalszy wzrost stężenia nadtlenku wodoru w roztworze do poziomu nawet 7500 mg $\text{H}_2\text{O}_2/\text{L}$ nie wpływa na szybkość reakcji rozkładu barwnika.



Rys. 3. Zmiana stężenia fioletu krystalicznego w obecności nadtlenu wodoru i świeżych węgla aktywnych W Dex i WG-12

Fig. 3. Changes in the concentration of crystal violet in the presence of hydrogen peroxide and fresh activated carbons (W Dex and WG-12)



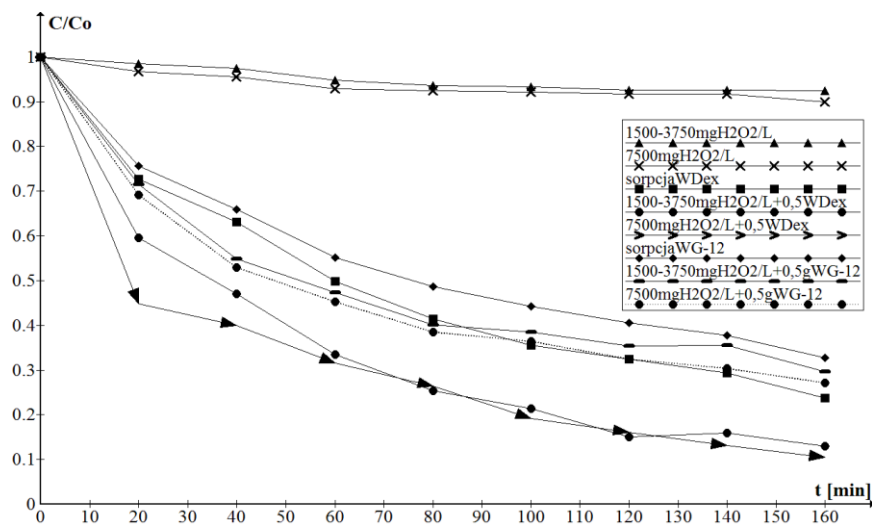
Rys. 4. Zmiana stężenia fioletu krystalicznego w obecności nadtlenu wodoru i węgla aktywnych F-200S i F-200R

Fig. 4. Changes in the concentration of crystal violet in the presence of hydrogen peroxide and F-200S and F-200R activated carbons

Analogiczny efekt przyspieszenia reakcji utlenienia fioletu krystalicznego, choć ze znacznie niższą skutecznością, obserwuje się dla węgla aktywnego WG-12 wprowadzonego do układu reakcyjnego (rys. 3). Po 20 minutach reakcji obserwowana zmiana stężenia wynosiła około 30% przy ilości utleniacza 1500 mg H_2O_2/L i około 40% przy wzroście stężenia do poziomu 3750 mg H_2O_2/L . Tak jak poprzednio również i w tym przypadku dalszy wzrost utleniacza nie spowodował zwiększenia szybkości rozkładu barwnika. Po 160 minutach reakcji skuteczność odbarwienia wynosiła około 90% w stosunku do wartości początkowej.

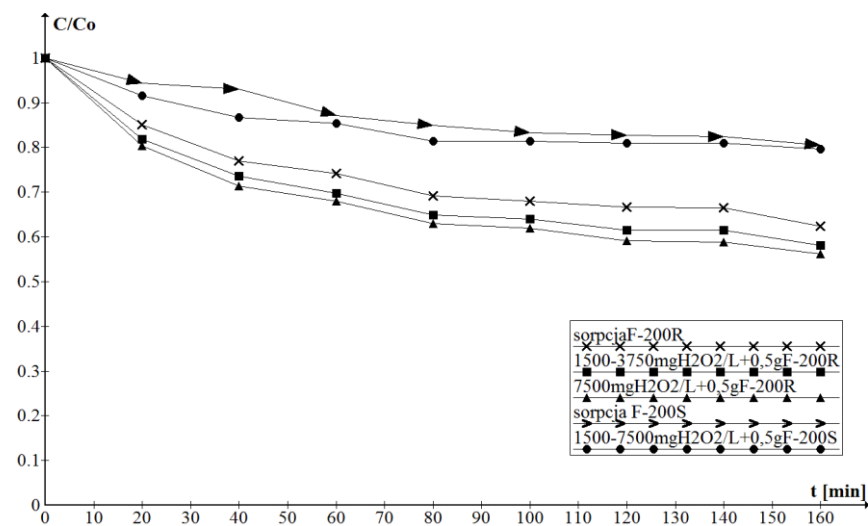
Podobnie jak w obecności świeżych węgla aktywnych po wprowadzeniu węgla aktywnego F-200S (o najmniejszej zdolności sorpcyjnej) do układu: fiolet krystaliczny – nadtlenek wodoru obserwuje się przyspieszenie procesu odbarwienia roztworu w porównaniu do wyników jakie uzyskano w efekcie sorpcji (rys. 4). Zmiany te nie są jednak tak znaczące jak uzyskane w obecności zregenerowanego węgla aktywnego F-200R, gdzie przy stężeniu nadtlenu wodoru na poziomie 3750 mg H_2O_2/L już po 120 minutach reakcji uzyskuje się efekt całkowitego odbarwienia roztworu porównywalny do wyników jakie uzyskano w obecności węgla WDex.

Analizując wyniki analogicznych badań przedstawionych na rys. 5 i 6, dotyczące zmian stężenia czerwieni fenolowej w roztworze barwnik – nadtlenek wodoru – węgiel aktywny, można zaobserwować podobne zależności jak dla roztworu fioletu krystalicznego ale ze zdecydowanie mniejszą skutecznością. Obecność węgla aktywnego w roztworze barwnika i nadtlenu wodoru zwiększa szybkość usuwania czerwieni fenolowej ale nawet w najkorzystniejszych warunkach, w obecności węgla WDex, po 160 minutach reakcji stopień odbarwienia nieznacznie przekroczył 90% (rys. 5). Również w obecności węgla WG-12 pomimo, że efekt odbarwienia roztworu czerwieni fenolowej był większy niż i w przypadku sorpcji to nie przekroczył 70%. W przypadku węgla F-200S i F-200R najwyższą skuteczność na poziomie 40% uzyskano, gdy w układzie reakcyjnym znajdował się węgiel F-200R przy stężeniu utleniacza 7500 mg H_2O_2/L (rys. 6). Należy zauważyć, że również i w tym przypadku zawsze układ reakcyjny: czerwień fenolowa – węgiel aktywny – utleniacz był korzystniejszy niż tylko proces sorpcji czy utlenienia.



Rys. 5. Zmiana stężenia czerwieni fenolowej w obecności nadtlenku wodoru i świeżych węgli aktywnych W Dex i WG-12

Fig. 5. Changes in the concentration of phenol red in the presence of hydrogen peroxide and fresh activated carbons (W Dex and WG-12)



Rys. 6. Zmiana stężenia czerwieni fenolowej w obecności nadtlenku wodoru i węgli aktywnych F-200S i F-200R

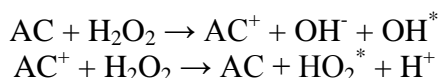
Fig. 6. Changes in the concentration of phenol red in the presence of hydrogen peroxide and F-200S and F-200R activated carbons

Tabela 3. Parametry kinetyczne krzywych przedstawionych na rys. 3-6**Table 3.** Kinetic parameters of the curves presented in Figs. 3-6

Lp.	Procedura	Fiolet krystaliczny				Czerwień fenolowa			
		reakcja I- rzędu		reakcja II- rzędu		reakcja I- rzędu		reakcja II- rzędu	
		k_1	R^2	k_2	R^2	k_1	R^2	k_2	R^2
1	1500 mg H ₂ O ₂ /L	$1,72 \cdot 10^{-3}$	-	$1,96 \cdot 10^{-3}$	-	$1,07 \cdot 10^{-3}$	0,790	$1,15 \cdot 10^{-3}$	0,821
2	3750 mg H ₂ O ₂ /L	$1,75 \cdot 10^{-3}$	-	$1,99 \cdot 10^{-3}$	-	$6,08 \cdot 10^{-4}$	0,857	$6,34 \cdot 10^{-4}$	0,870
3	7500 mg H ₂ O ₂ /L	$1,87 \cdot 10^{-3}$	-	$2,15 \cdot 10^{-3}$	-	$7,53 \cdot 10^{-4}$	0,742	$7,93 \cdot 10^{-4}$	0,766
4	Sorpcja WDex	$9,29 \cdot 10^{-3}$	0,973	$1,50 \cdot 10^{-2}$	0,986	$1,03 \cdot 10^{-2}$	0,965	$1,73 \cdot 10^{-2}$	0,994
5	0,5 g WDex+1500 mg H ₂ O ₂ /L	$2,95 \cdot 10^{-2}$	0,998	$6,74 \cdot 10^{-2}$	0,951	$1,03 \cdot 10^{-2}$	0,965	$3,46 \cdot 10^{-2}$	0,991
6	0,5 g WDex+3750 mg H ₂ O ₂ /L	$4,42 \cdot 10^{-2}$	0,995	$12,52 \cdot 10^{-2}$	0,961	$2,23 \cdot 10^{-2}$	0,968	$4,84 \cdot 10^{-2}$	0,998
7	0,5 g WDex+7500 mg H ₂ O ₂ /L	$6,00 \cdot 10^{-2}$	0,996	$18,03 \cdot 10^{-2}$	0,975	$2,26 \cdot 10^{-2}$	0,966	$4,23 \cdot 10^{-2}$	0,973
8	Sorpcja WG-12	$5,47 \cdot 10^{-3}$	0,852	$7,98 \cdot 10^{-3}$	0,941	$8,22 \cdot 10^{-3}$	0,933	$1,29 \cdot 10^{-2}$	0,994
9	0,5 g WG-12+1500 mg H ₂ O ₂ /L	$8,92 \cdot 10^{-3}$	0,952	$1,44 \cdot 10^{-3}$	0,991	$9,98 \cdot 10^{-3}$	0,859	$1,71 \cdot 10^{-2}$	0,977
10	0,5 g WG-12+3750 mg H ₂ O ₂ /L	$1,30 \cdot 10^{-2}$	0,951	$2,40 \cdot 10^{-2}$	0,990	$1,09 \cdot 10^{-2}$	0,880	$1,92 \cdot 10^{-2}$	0,988
11	0,5 g WG-12+7500 mg H ₂ O ₂ /L	$1,52 \cdot 10^{-2}$	0,974	$2,93 \cdot 10^{-2}$	0,983	$1,16 \cdot 10^{-2}$	0,875	$2,08 \cdot 10^{-2}$	0,988
12	Sorpcja F-200R	$6,88 \cdot 10^{-3}$	0,760	$1,05 \cdot 10^{-2}$	0,900	$3,62 \cdot 10^{-3}$	0,720	$4,61 \cdot 10^{-3}$	0,828
13	0,5 g F-200R+1500 mg H ₂ O ₂ /L	$1,25 \cdot 10^{-2}$	0,96	$2,26 \cdot 10^{-2}$	0,988	$4,31 \cdot 10^{-3}$	0,707	$5,73 \cdot 10^{-3}$	0,835
14	0,5 g F-200R+3750 mg H ₂ O ₂ /L	$1,55 \cdot 10^{-2}$	0,989	$2,97 \cdot 10^{-2}$	0,966	$4,66 \cdot 10^{-3}$	0,693	$6,33 \cdot 10^{-3}$	0,835
15	0,5 g F-200R+7500 mg H ₂ O ₂ /L	$2,09 \cdot 10^{-2}$	0,995	$4,38 \cdot 10^{-2}$	0,955	$4,01 \cdot 10^{-3}$	0,821	$5,20 \cdot 10^{-3}$	0,901
16	Sorpcja F-200S	$4,70 \cdot 10^{-3}$	0,611	$6,41 \cdot 10^{-3}$	0,759	$1,60 \cdot 10^{-3}$	0,880	$1,78 \cdot 10^{-3}$	0,894
17	0,5 g F-200S+1500 mg H ₂ O ₂ /L	$5,76 \cdot 10^{-3}$	0,810	$8,20 \cdot 10^{-3}$	0,891	$1,77 \cdot 10^{-3}$	0,715	$2,01 \cdot 10^{-3}$	0,774
18	0,5 g F-200S+3750 mg H ₂ O ₂ /L	$6,92 \cdot 10^{-3}$	0,907	$1,03 \cdot 10^{-2}$	0,944	$1,45 \cdot 10^{-3}$	0,524	$1,61 \cdot 10^{-3}$	0,584
19	0,5 g F-200S+7500 mg H ₂ O ₂ /L	$7,81 \cdot 10^{-3}$	0,939	$1,20 \cdot 10^{-2}$	0,952	$1,83 \cdot 10^{-3}$	0,592	$2,08 \cdot 10^{-3}$	0,670

Uzyskane wyniki dotyczące zmiany stężenia fioletu krystalicznego i czerwieni fenolowej w roztworze w obecności węgla aktywnego i utleniacza próbowano opisać za pomocą równań kinetycznych reakcji pierwszego i drugiego rzędu. Przedstawione w tabeli 3 wyniki obliczeń wskazują na dobre dopasowanie danych doświadczalnych do równania kinetycznego reakcji drugiego rzędu.

Wyniki przeprowadzonych badań wskazują, że z chwilą wprowadzenia do układu barwnik-nadtlenek wodoru węgla aktywnego pojawia się medium odpowiedzialne za rozkład barwnika. Tym medium są rodniki hydroksylowe tworzące się w układzie reakcyjnym na skutek reakcji analogicznej do reakcji Fentona, w której reagentem, a zarazem katalizatorem jest węgiel aktywny (AC), zachodzącej zgodnie z równaniem [11]:



Za przebieg tej reakcji odpowiedzialne są centra zasadowe Lewis'a. Natomiast centra kwasowe odpowiedzialne są za przyłączanie elektronów redukują zdolności katalityczne węgla aktywnych. To tłumaczy lepsze zdolności katalityczne zasadowych węgla aktywnych WDex i WG-12 (przy czym węgiel aktywny WDex jest zdecydowanie najlepszym katalizatorem i równocześnie sorbentem) w porównaniu do kwasowych węgla F-200S i F-200R. Przy czym należy zauważyć, że węgiel F-200R jest lepszym katalizatorem reakcji rozkładu nadtlenu wodoru i jednocześnie lepszym sorbentem barwników niż węgiel aktywny F-200S. Z przedstawionej analizy wynika, że im bardziej zasadowy węgiel aktywny tym jest on lepszym sorbentem wybranych barwników, a jednocześnie lepszym katalizatorem reakcji tworzenia rodników hydroksylowych odpowiedzialnych za utlenianie tych substancji. To sugeruje, że oba te procesy zachodzą równocześnie. Należy też zauważyć, że ponadnormatywny wzrost stężenia nadtlenu wodoru w układzie reakcyjnym nie jest korzystny z uwagi na efekt gaszenia rodników na skutek reakcji $\text{OH}^* + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2^*$, $2 \text{HO}_2^* \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$, co skutkuje zmniejszeniem efektywności utleniania.

Z uwagi na to, że reakcja powstawania rodników hydroksylowych w środowisku nadtlenu wodoru i węgla aktywnego jest reakcją redox katalizowaną przez węgiel aktywny podjęto próbę określenia zdolności katalitycznych. Wykorzystano w tym celu oznaczenie zdolności bada-

nych węgla aktywnych do dechloracji z uwagi na to, że w procesie tym również zachodzi reakcja utleniania i redukcji z udziałem węgla zgodnie z równaniem: $\text{HClO} + \text{C} \rightarrow \text{HCl} + \text{CO}$ z tym, że wydajność tej reakcji jest najwyższa przy $\text{pH} < 7,5$. Przedstawione w tabeli 1 dane dotyczące przydatności badanych węgla aktywnych do dechloracji wskazują, że węgle charakteryzujące się lepszymi zdolnościami do dechloracji są również skuteczniejszymi katalizatorami reakcji tworzenia rodników hydroksylowych w roztworze nadtlenu wodoru, a tym samym mogą przyspieszać rozkład barwników.

4. Podsumowanie

Usuwanie barwników z roztworów wodnych, jako element oczyszczania ścieków, to trudny i złożony proces. Jednym z rozwiązań, które w szczególnych przypadkach, można wykorzystać do tego celu jest zastosowanie symultanicznego procesu sorpcji i utleniania. Wyniki badań prezentowanych w niniejszej pracy wskazują, że szybkość odbarwienia roztworów fioletu krystalicznego i czerwieni fenolowej w układzie barwnik- nadtlenek wodoru-węgiel aktywny jest zdecydowanie większa niż w przypadku zastosowania tylko sorpcji lub tylko utleniania nadtlentem wodoru, przy czym w tym ostatnim przypadku praktycznie nie zachodzi utlenianie barwników. To wskazuje, że w obecności węgla aktywnego następuje rozkład nadtlenu wodoru z utworzeniem w środowisku reakcji rodników hydroksylowych odpowiedzialnych za utlenianie barwników. Przy czym stężenie utleniacza w roztworze musi być dobrane do ilości utlenianych substancji tak aby uniknąć reakcji gaszenia rodników. Zaobserwowano, że najlepszymi katalizatorami reakcji fiolet krystaliczny/czerwień fenolowa-nadtlenek wodoru są węgle aktywne o zasadowych właściwościach, będące jednocześnie dobrymi sorbentami. Wyniki badań sugerują, że w rozważanych warunkach proces sorpcji i utleniania zachodzi równocześnie. Stwierdzono również, że zdolności katalityczne węgla aktywnych względem reakcji rozkładu nadtlenu wodoru z utworzeniem rodników hydroksylowych można ocenić na podstawie zdolności katalitycznych węgla aktywnych w procesie dechloracji wody. Im skuteczniejszy węgiel w procesie dechloracji wody tym lepszy katalizator w reakcji tworzenia rodników hydroksylowych.

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

Studentka studiów III stopnia Anna Picheta-Oleś w roku akademickim 2010/2011 otrzymuje stypendium naukowe współfinansowane ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego – projekt „Program Rozwojowy Potencjału Dydaktycznego Politechniki Świętokrzyskiej w Kielcach: kształcenie na miarę sukcesu”, Umowa UDA-POKL.04.01.01-00-175/08-02, Priorytet IV, Działanie 4.1, Podziałanie 4.1.1.

Literatura

1. **Al-Ghouti, M.A., Khraisheh, M.A.M., Allen, S.J., Ahmad, M.N.,** *The removal of dyes from textile wastewater: a study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth*, J. Environ. Manage. 69, 229÷238. 2003.
2. **Alvarez, P.M., Beltran, F.J., Gomez-Serrano, V., Jaramillo, J., Rodriguez E.M.,** *Comparison between thermal and ozone regenerations of spent activated carbon exhausted with phenol*, Water Research, 38, 2155÷2165. 2004.
3. **Bansal R. Ch., Goyal M.,** *Activated Carbon Adsorption*, CRC Press, 2005.
4. Dyrektywa 67/548/EWG w sprawie klasyfikacji niebezpiecznych substancji chemicznych z 27 czerwca 1967 roku (z póź. zm.).
5. **Dąbek L., Ozimina E.,** *Utlenianie zanieczyszczeń organicznych zaadsorbowanych na węglach aktywnych*, Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych, 41, 427÷436. 2009.
6. **Faria P.C.C., Órfão J.J.M.,Pereira M.F.R.,** *Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries*, Water Res., 38, 2043÷2052. 2004.
7. **Fung PC, Poon CS, Chu CW, Tsui SM.,** *Degradation kinetics of reactive dye by UV/H₂O₂/US process under continuous mode operation*, Water Sci. Technol., 44, 67÷72. 2001.
8. **Gupta V.K., Suhas V.,** *Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review*, J.Environ.Manage., 90, 2313÷2342. 2009.
9. **Huang H.H., Lu M.C., Chen J.N., Lee C.T.,** *Catalytic decomposition of hydrogen peroxide and 4-chlorophenol in the presence of modified activated carbons*, Chemosphere, 51 935÷943. 2003.
10. **Mikulka M., (pod red.),** *Charakterystyka technologiczna przemysłu włókienniczego w Unii Europejskiej*, Ministerstwo Środowiska. Warszawa wrzesień 2003.

11. Santos V.P., Pereira M.F.R., Faria P.C.C., Órfão J.J.M., *Decolourisation of dye solutions by oxidation with H₂O₂ in the presence of modified activated carbons*, J.Hazard.Mater., 162, 736÷742. 2009.
12. Sharma, D.K., Saini, H.S., Singh, M., Chimni, S.S., Chadha, B.S., *Isolation and characterization of microorganisms capable of decolorizing various triphenylmethane dyes*. J. Basic Microbiol., 44, 59÷65. 2004.
13. Toledo L.C., Silva A.C.B., Augusti R., Lago R.M., *Application of Fenton's reagent to regenerate activated carbon saturated with organochloro compounds*, Chemosphere, 50, 1049÷1054. 2003.
14. Zarzycki R. pod red., *Zaawansowane techniki utleniania w ochronie środowiska*, pod red., Wyd. Polska Akademia Nauk, Oddział w Łodzi, Komisja Ochrony Środowiska, Łódź 2002.

Impact of Properties of Activated Carbons on the Speed of Removal of Selected Dyes from Solutions in the Presence of Hydrogen Peroxide

Abstract

The paper discusses the efficiency of activated carbon used for removal of two dyes – crystal violet and phenol red – in aqueous solution by oxidation with hydrogen peroxide. The tests were conducted using four different activated carbons: two fresh carbons (WDex and WG-12), one used carbon (F-200S) and one subjected to regeneration with Fenton reagent (F-200R). The first stage of the analysis involved assessing the removal efficiency of the two dyes using sorption or oxidation with hydrogen peroxide at different concentrations of the oxidant.

Commercially available fresh activated carbon, WDex, showed the highest sorptive capacity, which was 34 mg/g and 63 mg/g for crystal violet and phenol red, respectively. Under similar conditions, the dye sorption on the WG-12 carbon was 12 mg/g for crystal violet and 40 mg/g for phenol red. The sorptive capacities of F-200R and F-200S carbons were definitely lower; they were less than 10 mg/g for both dyes. Attempts to remove the dyes from solution by oxidation with hydrogen peroxide at concentrations of 375÷7500 mg H₂O₂/L were unsuccessful. However, the addition of activated carbon to the dye-H₂O₂ system led to an increase in the rate of solution decolourization. The experiments were conducted at a fixed concentration of crystal violet of approximately 19 mg/L and of phenol red of 21 mg/L, a constant amount of activated carbon

in solution (0.5 g) and concentrations of hydrogen peroxide ranging from 1500 to 7500 mg/L. The fastest change in concentration of crystal violet solution, i.e. as early as within 20 minutes of reaction, was observed for the WDex carbon. It decreased by 40% at dose of oxidant 1500 mg H₂O₂/L, and by 70% at dose of oxidant 3750 mg H₂O₂/L. Increasing the time of reaction to 80 minutes resulted in total decolourization. Similarly, a higher rate of decolourization of crystal violet solution was observed when the reactive system contained the WG-12 carbon. Within 20 minutes of reaction, the concentration decreased by 30% at dose of oxidant 1500 mg H₂O₂/L. The concentration was approximately 40% lower when dose of oxidant increased to 3750 mg H₂O₂/L. The total decolourization was achieved within 160 minutes of reaction at a decrease in the concentration by approximately 90%. When used carbon (F-200S) was added to the crystal violet-hydrogen peroxide system, the rate of the dye decomposition was higher than during sorption. When the regenerated carbon (F-200R) was used, the total decolourization of the solution was observed as early as within 120 minutes at a concentration of hydrogen peroxide of 3750 mg H₂O₂/L. Similar experiments conducted for phenol red show that the presence of activated carbon in the dye-H₂O₂ system caused an increase in the dye removal rate. However, even under the most favourable conditions, in the presence of the fresh carbon (WDex), the decolourization was only slightly higher than 80%, within 160 minutes of reaction. The decomposition efficiency of the phenol red solution in the presence of the WG-12, F-200R and F-200S carbons was much lower, although in each case the use of the phenol re-activated carbon-oxidant reactive system was more favourable than sorption or oxidation only. The increase in the dye removal rate was attributable to the generation of hydroxyl radicals in the reactive system, as they were responsible for the oxidation of organic compounds. The rate at which the selected dyes are removed from solution in the dye-hydrogen peroxide-activated carbon system is well described by the kinetic equation of the second-order reaction (II). Carbons with higher dechlorination efficiency are more effective catalysts for generating hydroxyl radicals in hydrogen peroxide solution.