

Lidia DĄBEK<sup>1</sup>, Ewa OZIMINA<sup>1</sup> i Anna PICHETA-OLEŚ<sup>1</sup>

## ZASTOSOWANIE POŁĄCZONYCH PROCESÓW SORPCJI I UTLENIANIA DO USUWANIA *p*-CHLOROFENOLU ZE ŚRODOWISKA WODNEGO

### APPLICATION OF COMBINED PROCESSES OF SORPTION AND OXIDATION FOR THE REMOVAL OF *p*-CHLOROPHENOL FROM THE AQUEOUS ENVIRONMENT

**Abstrakt:** W prezentowanej pracy prowadzono badania nad skutecznością usuwania *p*-chlorofenolu z roztworu wodnego jako symulację eliminowania ze środowiska łatwo rozpuszczalnych związków chlorowcoorganicznych, stanowiących jedno z groźniejszych zanieczyszczeń środowiska. Jako metody usuwania wybrano sorpcję, utlenianie nadtlenkiem wodoru i odczynnikiem Fentona oraz symultanicznie realizowany proces sorpcji i utlenienia nadtlenkiem wodoru. Wykazano, że nadtlenek wodoru nie utlenia *p*-chlorofenolu, natomiast w reakcji Fentona następuje natychmiastowy rozkład tej substancji. Stwierdzono, że sorpcja na węglu aktywnym jest skutecznym sposobem usuwania *p*-chlorofenolu z roztworu wodnego. Ponadto, zużyty węgiel aktywny można z powodzeniem zregenerować poprzez utlenienie zaadsorbowanej substancji nadtlenkiem wodoru lub odczynnikiem Fentona i ponownie wykorzystać jako sorbent. Jednakże proces regeneracji łączy się ze znaczną stratą węgla aktywnego na skutek jego utlenienia. Znacznie skuteczniejszym rozwiązaniem jest usuwanie *p*-chlorofenolu z roztworu wodnego poprzez utlenienie odczynnikiem Fentona lub nadtlenkiem wodoru w obecności węgla aktywnego. W tych warunkach ma miejsce tak proces sorpcji, jak również utlenienia substancji organicznych, zarówno w roztworze wodnym, jak i zaadsorbowanych na węglu aktywnym, co równocześnie skutkuje jego regeneracją i umożliwia ponowne wykorzystanie.

**Słowa kluczowe:** węgiel aktywny, utlenianie, sorpcja, nadtlenek wodoru, *p*-chlorofenol

Zanieczyszczenie środowiska związkami organicznymi jest wciąż poważnym problemem pomimo coraz bardziej restrykcyjnych norm emisji i imisji. Wynika to zarówno z dużej toksyczności tych substancji, jak, i z licznych źródeł emisji [1, 2]. Wśród szeregu zanieczyszczeń organicznych ważną grupę stanowią związki chlorowcoorganiczne, których źródłem jest wiele gałęzi przemysłu, np.: chemiczny, petrochemiczny, farmaceutyczny, papierniczy i inne, a także rolnictwo (środki ochrony roślin) i gospodarstwa domowe (środki czystości). Większość związków chlorowcoorganicznych to substancje dobrze rozpuszczalne w wodzie, a tym samym łatwo migrujące w środowisku i stanowiące istotne zagrożenie. Z tego też względu istnieje konieczność ograniczania emisji tej grupy zanieczyszczeń do środowiska. W tym kontekście szczególnie ważne jest oczyszczanie ścieków przemysłowych, w składzie których występują związki chlorowcoorganiczne.

Skuteczne i efektywne oczyszczanie ścieków przemysłowych z uwagi na ich złożony i zróżnicowany skład chemiczny wymaga stosowania i łączenia wielu metod [3, 4]. Wśród szeregu różnych rozwiązań wiele uwagi poświęca się zastosowaniu zarówno sorpcji z uwzględnieniem węgla aktywnego jako sorbentu [4-6], jak i utlenienia. W tym ostatnim przypadku dużą uwagę zwraca się na procesy utleniania z wykorzystaniem metod tzw. pogłębionego utleniania AOPs (*Advanced Oxidation Processes*), w których jako

<sup>1</sup> Katedra Inżynierii i Ochrony Środowiska, Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska, Politechnika Świętokrzyska, al. Tysiąclecia Państwa Polskiego 725-314 Kielce, tel. 41 342 45 35, fax 41 344 29 97, email: ldabek@tu.kielce.pl

czynniki utleniające stosuje się ozon, nadtlenek wodoru oraz odczynnik Fentona w obecności lub bez udziału promieniowania UV. Cechą wspólną tych metod jest generowanie w środowisku reakcji rodników hydroksylowych, zaliczanych do najsilniejszych utleniaczy (potencjał utleniający wynosi 2,7 V) [1]. Z uwagi na to, że zarówno sorpcja, jak i utlenienie metodami AOP obok istotnych zalet, takich jak wysoka wydajność i skuteczność, mają również wady, do których zaliczyć należy np.: problem unieszkodliwiania zużytych sorbentów czy też znaczne zużycie utleniaczy i zwiększenie objętości ścieków, dlatego rozważa się możliwość połączenia obu tych procesów [5-8]. W tym przypadku usuwanie zanieczyszczeń realizowane jest jako proces dwu- lub jednoetapowy. W pierwszym przypadku usuwanie substancji obejmuje sorpcję, a następnie ich utlenienie skutkujące równoczesną regeneracją węgla aktywnego. Natomiast w drugim przypadku mówi się o symultanicznym procesie sorpcji i utlenienia związków organicznych. Rozwiązanie takie jest jak najbardziej uzasadnione, ponieważ, jak wskazują dane literaturowe [7-9], węgiel aktywny nie tylko pełni rolę sorbentu, ale również katalizuje reakcję rozkładu utleniaczy z utworzeniem rodnika hydroksylowego. Przy czym, pomimo licznych badań [7, 8, 10], nie jest jednoznacznie wyjaśnione, jak przebiega ten proces. Według jednych autorów [7], związki organiczne są najpierw adsorbowane na węglu aktywnym, a następnie utleniane, natomiast zdaniem innych badaczy [10], najistotniejsza jest katalityczna rola węgla aktywnego w reakcji tworzenia się rodników hydroksylowych w środowisku reakcji.

W prezentowanej pracy dokonano analizy porównawczej przebiegu oraz wydajności procesu usuwania z roztworu wodnego rozpuszczalnych związków chlorowcoorganicznych, na przykładzie *p*-chlorofenolu, z wykorzystaniem procesu sorpcji i utlenienia. Jako sorbent zastosowano węgiel aktywny WDex, natomiast utlenienie realizowano z wykorzystaniem nadtlenu wodoru oraz odczynnika Fentona. Badania obejmowały sorpcję *p*-chlorofenolu na węglu aktywnym, a następnie regenerację zużytego sorbentu za pomocą nadtlenu wodoru lub odczynnika Fentona i ponowne wykorzystanie zregenerowanego węgla aktywnego jako sorbentu. Wyniki tych badań porównano z wydajnością usuwania *p*-chlorofenolu z roztworu wodnego w symultanicznie realizowanym procesie sorpcji i utlenienia z wykorzystaniem tych samych substancji. W tym przypadku proces prowadzono dwukrotnie z wykorzystaniem tej samej porcji węgla aktywnego.

### Metodyka badań

W badaniach wykorzystano handlowy węgiel aktywny WDex produkcji Gryfskand; obejmowały one:

1. Oznaczanie parametrów struktury porowatej: powierzchnia właściwa, objętość porów, kwasowość powierzchni, zdolność do dechloracji, liczbę adsorpcji jodu, liczbę metylenową, liczbę detergentową, pH wyciągu wodnego.
2. Wyznaczenie izotermy sorpcji *p*-chlorofenolu.
3. Usuwanie *p*-chlorofenolu z roztworu poprzez:
  - a) sorpcję na węglu aktywnym WDex i węglach zregenerowanych,
  - b) utlenianie: nadtlakiem wodoru i z wykorzystaniem reakcji Fentona  $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$  1:5,

- c) równoczesne przeprowadzenie procesu sorpcji i utleniania z wykorzystaniem świeżego węgla aktywnego WDex, nadtlenu wodoru i reakcji Fentona  $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$  1:5.
4. Regenerację węgla aktywnego nasyconego *p*-chlorofenolem poprzez:
  - a) utlenianie nadtlaniem wodoru zaadsorbowanej substancji,
  - b) utlenianie zaadsorbowanej substancji przy wykorzystaniu reakcji Fentona  $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$  1:5.
5. Oznaczanie stężenia *p*-chlorofenolu z wykorzystaniem chromatografu gazowego Focus GC ThermoScientific i jonów chlorkowych metodą kulometryczną.

### Omówienie wyników

W prezentowanej pracy wykorzystano węgiel aktywny WDex charakteryzujący się dużą powierzchnią właściwą, wynoszącą 1050 m<sup>2</sup>/g, objętością porów 0,95 cm<sup>3</sup>/g, objętością mikroporów 0,30 cm<sup>3</sup>/g, liczbą jodową 990 mg/g, liczbą metylenową 36 cm<sup>3</sup>, liczbą detergentową 21 mg/g. Parametry te wskazują na wysokie zdolności sorpcyjne węgla aktywnego, co potwierdza jego zdolność sorpcyjną względem *p*-chlorofenolu wynoszącą 150 mg/g. Ponadto węgiel ten charakteryzuje się stosunkowo niską liczbą dechloracji wynoszącą 2 cm, co wskazuje na jego dobre zdolności katalityczne dotyczące rozkładu i redukcji chloranów do jonów chlorkowych. To pośrednio wskazuje na dużą zdolność katalityczną tego węgla w reakcji rozkładu nadtlenu wodoru z utworzeniem rodników hydroksylowych.

Nasycony *p*-chlorofenolem węgiel aktywny WDex poddano regeneracji poprzez utlenienie zaadsorbowanej substancji zarówno za pomocą nadtlenu wodoru, jak również wykorzystując do tego celu odczynnik Fentona. Krokiem poprzedzającym było sprawdzenie podatności *p*-chlorofenolu na utlenienie za pomocą  $\text{H}_2\text{O}_2$  i w reakcji Fentona. Wyniki badań wskazują, że w efekcie reakcji Fentona, w której utleniaczem jest rodnik hydroksylowy, obserwuje się natychmiastowy rozkład tej substancji. Natomiast *p*-chlorofenol nie ulega utlenieniu w obecności nadtlenu wodoru, pomimo że zapewniono optymalne warunki reakcji. Niemniej jednak z danych literaturowych [8, 11] wynika, że węgiel aktywny katalizuje rozkład  $\text{H}_2\text{O}_2$  z utworzeniem rodników  $\text{OH}^\bullet$  i wobec powyższego należało się spodziewać, że *p*-chlorofenol zaadsorbowany na węglu aktywnym powinien ulec rozkładowi zarówno w obecności odczynnika Fentona, jak i samego nadtlenu wodoru, co powinno doprowadzić do regeneracji węgla aktywnego. Skuteczność regeneracji oceniano na podstawie analizy zmian stężenia jonów chlorkowych w roztworze wodnym, pojawiających się jako efekt rozkładu *p*-chlorofenolu, jak również w oparciu o ocenę zdolności sorpcyjnych zregenerowanego węgla aktywnego. Wyniki badań wskazują, że na skutek kontaktu powierzchni węgla z zaadsorbowanym na nim *p*-chlorofenolem i roztworem utleniacza zachodzi reakcja stopniowego rozkładu *p*-chlorofenolu, czego dowodem jest rosnąca ilość jonów chlorkowych w roztworze. Po 10 minutach kontaktu ilość uwolnionych do roztworu jonów chlorkowych odpowiada 25,5% zaadsorbowanego *p*-chlorofenolu. Po 30 minutach obserwuje się 44% rozkład. Wydłużenie czasu reakcji czterokrotnie powoduje już niewielki wzrost stopnia rozkładu do ok. 48% w przypadku zastosowania jako utleniacza odczynnika Fentona. Należy zwrócić uwagę, że obserwowana wydajność rozkładu *p*-chlorofenolu zaadsorbowanego na węglu dla obu utleniaczy jest porównywalna, podczas gdy przebieg tej reakcji w roztworze ma odmienny charakter. To

świadczy, że w układzie WDex/*p*-chlorofenol/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> generowane są analogicznie jak w reakcji Fentona rodniki OH<sup>•</sup> odpowiedzialne za utlenienie związków organicznych. Z drugiej strony żaden z zastosowanych utleniaczy nie zapewnia całkowitego rozkładu zaadsorbowanego *p*-chlorofenolu. Wydajności rozkładu nie poprawia ani wzrost ilości utleniacza, ani wydłużenie czasu kontaktu. Natomiast ubocznym efektem utlenienia jest znaczny ubytek masy węgla wynoszący ok. 20%.

Zregenerowane węgle aktywne ponownie zastosowano jako sorbenty do usuwania *p*-chlorofenolu z roztworu wodnego. Wyniki badań wskazują, że skuteczność usuwania *p*-chlorofenolu z roztworu w obecności węgla zregenerowanych WDex/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i WDex/Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pomimo niecałkowitego rozkładu pierwotnie zaadsorbowanego *p*-chlorofenolu jest niewiele niższa w porównaniu do węgla świeżego. Oceniane zdolności sorpcyjne dla węgla zarówno po regeneracji H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, jak i odczynnikiem Fentona wynosiły ok. 105 mg/g, podczas gdy dla węgla świeżego WDex były na poziomie 132 mg/g. Ponieważ jednak sorpcja *p*-chlorofenolu jest nadal duża i zadowalająca, węgle ponownie poddano regeneracji w analogicznych warunkach jak poprzednio, a zregenerowane węgle zastosowano jako sorbenty *p*-chlorofenolu. Stwierdzono, że efektywność usuwania *p*-chlorofenolu z wykorzystaniem dwukrotnie zregenerowanych węgla jest ok. 15% niższa w porównaniu do wyników, jakie uzyskano dla węgla po pierwszej regeneracji, ale nadal wysoka, wynosząca ok. 90 mg/g, po tym samym czasie kontaktu.

Alternatywnym rozwiązaniem do usuwania związków organicznych z roztworów wodnych drogą sorpcji, a następnie regeneracji zużytych węgla i ich ponownym wykorzystaniu jako sorbentów jest usuwanie tych substancji w symultanicznym procesie sorpcji, utlenienia i regeneracji. Proces ten realizowano wprowadzając do roztworu *p*-chlorofenolu, o stężeniu identycznym jak w przypadku sorpcji, węgiel aktywny WDex i odpowiednio H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> lub odczynnik Fentona. Stężenie obu utleniaczy było takie samo jak przy regeneracji węgla. Skuteczność usuwania *p*-chlorofenolu z roztworu oceniano zarówno na podstawie zmian stężenia, jak i ilości jonów Cl<sup>-</sup>, których obecność wskazuje na utlenienie tej substancji. Analizując otrzymane wyniki badań, stwierdzono, że w zadanych warunkach odczynnik Fentona w obecności węgla aktywnego powoduje praktycznie natychmiastową redukcję stężenia *p*-chlorofenolu w roztworze, której towarzyszy pojawienie się jonów chlorkowych w ilości stechiometrycznej, czyli całkowite utlenienie zaadsorbowanego związku. Natomiast w takich samych warunkach w obecności H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> po 10 min reakcji następuje 31% ubytek *p*-chlorofenolu (72 mg/g), z czego utlenieniu ulega 83% (na co wskazuje ilość pojawiających się w roztworze jonów chlorkowych), a pozostała część (17%) usuniętego *p*-chlorofenolu została zaadsorbowana na węglu aktywnym. Oszacowany stosunek utlenienia do sorpcji wynosi 83/17. Wydłużenie czasu reakcji do 30 min skutkuje usunięciem 91 mg/g *p*-chlorofenolu, z czego 76% uległo utlenieniu, a reszta została zaadsorbowana na węglu. Oszacowany udział sorpcji do utlenienia wzrasta w czasie i po 120 min reakcji wynosi 41%.

Węgiel aktywny pochodzący z symultanicznego procesu usuwania *p*-chlorofenolu wobec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ponownie wykorzystano w kolejnym procesie usuwania zaadsorbowanej substancji. Wyniki badań świadczą o tym, że skuteczność jego usuwania jest ok. 35% niższa, co można wyjaśnić częściowym zablokowaniem powierzchni węgla zaadsorbowanym i nieutlenionym *p*-chlorofenolem. Analiza przebiegu reakcji wskazuje, że

w powtórnym symultanicznym procesie udział usuwania *p*-chlorofenolu poprzez sorpcję jest coraz większy i po 120 min wynosi 57%.

Wyniki badań wskazują, że sumaryczna ilość *p*-chlorofenolu usuniętego z roztworu zarówno w procesie dwukrotnej sorpcji, a następnie regeneracji węgla aktywnego nadtlaniem wodoru lub odczynnikami Fentona, jak i w symultanicznym procesie sorpcji, utleniania i regeneracji jest porównywalna. Niemniej jednak w tym ostatnim procesie sumaryczny ubytek masy węgla jest znacznie niższy (10% wag.) niż w przypadku sorpcji, a następnie regeneracji (ubytek 20% wag. w każdym cyklu), co stwarza możliwość dłuższej eksploatacji węgla aktywnego.

### Podsumowanie

Przeprowadzone badania wskazują, że wybrany do badań węgiel aktywny WDex charakteryzuje się dużą zdolnością sorpcyjną względem *p*-chlorofenolu, wynoszącą 150 mg/g. Natomiast próba rozkładu *p*-chlorofenolu za pomocą nadtlenu wodoru wykazała, że w zadanych warunkach nie następuje utlenienie tej substancji. Skuteczniejszym sposobem usuwania *p*-chlorofenolu jest zastosowanie reakcji Fentona, ale konsekwencją jest wprowadzanie do układu reakcyjnego znacznych ilości związków żelaza i obniżenie pH. Jako alternatywę zastosowano połączenie obu procesów w kolejności sorpcja, a następnie utlenienie zaadsorbowanych substancji (regeneracja węgla aktywnego) oraz sorpcji i utlenienia realizowanych symultanicznie. Stwierdzono, że węgiel aktywny po regeneracji zarówno H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, jak i odczynnikami Fentona wykazuje zdolności sorpcyjne zbliżone do węgla świeżego. Procesowi regeneracji towarzyszy jednak znaczny ubytek masy węgla aktywnego, szczególnie na skutek działania odczynnika Fentona (ok. 20%). Natomiast wyniki badań nad usuwaniem *p*-chlorofenolu z roztworu wodnego w symultanicznym procesie sorpcji i utleniania świadczą, że w pierwszym etapie reakcji dominuje proces utlenienia obejmujący nie tylko rozkład *p*-chlorofenolu, ale również węgla aktywnego, na co wskazuje obecność jonów chlorkowych i znaczny ubytek masy węgla. Wraz z upływem czasu reakcji udział procesu sorpcji w usuwaniu *p*-chlorofenolu z roztworu wzrasta w stosunku do utleniania.

### Podziękowania

Praca została wykonana w ramach projektu badawczego nr N N205 1993 33 finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego oraz badań pracy statutowej nr 2.24/5.02.

Udział w konferencji Anny Pichety-Oleś studentki studiów III stopnia jest finansowany 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, Poddziałanie 4.1.1. Studentka pobiera stypendium naukowe współfinansowane ze środków EFS w ramach wymienionego powyżej projektu.

## Literatura

- [1] Świdarska R, Czerwińska M, Kutz R. Utlenianie zanieczyszczeń organicznych za pomocą odczynnika Fentona. VII Ogólnopolska Konferencja Naukowa Kompleksowe i szczegółowe problemy inżynierii środowiska. Zesz Nauk Polit Koszalin. 2005;22:1-12.
- [2] Wąsowski J, Piotrowska A. Rozkład organicznych zanieczyszczeń wody w procesach pogłębionego utleniania. Ochr Środow. 2002;2:27-32.
- [3] Barbusiński K. Oczyszczanie ścieków przemysłowych metodami katalitycznymi z wykorzystaniem nadtlenu wodoru. Chemik. 2001;2:31-36.
- [4] Gupta VK, Suhas V. Application of low-cost adsorbents for dye removal - A review. J Environ Manage. 2009;90:2313-2342.
- [5] Bansal RCh, Goyal M. Activated Carbon Adsorption. Boca Raton-London-New York-Singapore: Taylor & Francis Group; 2005.
- [6] Santos VP, Pereira MFR, Faria PCC, Órfão JJM. Decolourisation of dye solutions by oxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in the presence of modified activated carbons. J Hazard Mater. 2009;162:736-742.
- [7] Toledo LC, Silva ACB, Augusti R, Lago RM. Application of Fenton's reagent to regenerate activated carbon saturated with organochloro compounds. Chemosphere. 2003;50(8):1049-1054.
- [8] Huang HH, Lu MC, Chen JN, Lee CT. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide and 4-chlorophenol in the presence of modified activated carbons. Chemosphere. 2003;51(9):935-943.
- [9] Dąbek L, Ozimina E, Picheta-Oleś A. Sorptive and catalytic properties of activated carbon used for the removal of crystal violet from an aqueous solution in the presence of hydrogen peroxide. Ecol Chem Eng A. 2010;17(11):1423-1433.
- [10] Mourand JT, Crittenden JC, Hand DW, Perram DL, Notthakun S. Regeneration of spent adsorbents using homogeneous advanced oxidation. Water Environ Res. 1995;67(3):355-363.
- [11] Vidic RD, Suidan MT, Sorial GA, Brenner RC. Effect of molecular oxygen on adsorptive capacity and extraction efficiency of granular activated carbon for three ortho-substituted phenols. J Hazard Mater. 1994;38:373-388.

## APPLICATION OF COMBINED PROCESSES OF SORPTION AND OXIDATION FOR THE REMOVAL OF *p*-CHLOROPHENOL FROM THE AQUEOUS ENVIRONMENT

Faculty of Civil and Environmental Engineering, Kielce University of Technology

**Abstract:** In this paper the effectiveness of removing *p*-chlorophenol from the aqueous solution as a simulation of removing highly soluble chloroorganic compounds (being one of the most dangerous pollutants) has been examined. The following processes have been selected as the removal methods: sorption, oxidation with hydrogen peroxide and Fenton reagent as well as simultaneous sorption and oxidation with hydrogen peroxide. It has been proven that the hydrogen peroxide does not oxidate *p*-chlorophenol, while in the Fenton reaction an immediate decomposition of this substance takes place. It has been established that the sorption of activated carbon is an effective method of removing *p*-chlorophenol from an aqueous solution. Additionally, the used activated carbon may be successfully regenerated by oxidating the adsorbed substance with hydrogen peroxide or Fenton reagent and used again as a sorbent. However, the discussed process leads to a substantial loss of activated carbon as a result of its oxidation. The more effective solution is removing *p*-chlorophenol from the aqueous solution by oxidation with Fenton reagent or hydrogen peroxide in the presence of activated carbon. In such conditions both sorption and oxidation of organic substances present in the aqueous solution and adsorbed on the activated carbon take place, which also leads to the regeneration of the activated carbon and allows for its further use.

**Keywords:** activated carbon, oxidation, sorption, hydrogen peroxide, *p*-chlorophenol