

Elżbieta BEZAK-MAZUR¹ i Dagmara ADAMCZYK¹

ADSORPCJA ZIELENI NAFTOŁOWEJ B NA WĘGLU AKTYWNYM F-300

ADSORPTION NAPHTOL GREEN B ON ACTIVATED CARBON F-300

Abstrakt: W pracy podjęto próbę oceny możliwości użycia węgla aktywnego F-300 do usuwania barwników ze ścieków farbiarskich. Do badań wybrano barwnik - zieleń naftolową B, a jako sorbent zastosowano węgiel aktywny F-300 świeży i regenerowany. Regeneracja została przeprowadzona za pomocą odczynnika Fentona, który jest doskonałym utleniaczem. Zdolności sorpcyjne węgla po regeneracji oceniano poprzez zmiany wartości liczby jodowej, która została wyznaczona zgodnie z normą PN-83 C-97555.04. Stężenie barwnika wynosiło 400 mg/dm³. Zdolności sorpcyjne węgla świeżego wyrażone wartością adsorpcji właściwej wyniosły 21 mg/g, a po regeneracji - od 22 do 33 mg/g. Na podstawie danych eksperymentalnych wykreślono izotermę sorpcji. Najwyższy stopień usunięcia zieleń naftolowej B z roztworu wodnego wyniósł 88% (po IV regeneracji), a najniższy - 74% (węgiel świeży). Dopasowano teoretyczny model adsorpcji, mianowicie model Freundlicha lub Langmuira. Wartość współczynnika korelacji wskazuje na lepsze dopasowanie modelu Langmuira. Otrzymane wyniki wskazują, iż wybrany sorbent zarówno w postaci świeżej, jak i zregenerowanej może być stosowany w procesach usuwania barwników ze ścieków farbiarskich. Jednak badania modelowe muszą zostać sprawdzone na realnych próbkach ścieków.

Słowa kluczowe: adsorpcja barwników, węgiel aktywny, odczynnik Fentona, zieleń naftolowa B

Barwniki syntetyczne są niezbędne w przemyśle tekstylnym i farbiarskim, jednakże ich obecność w ściekach stwarza dużo komplikacji [1]. Ich właściwości chemiczne i fizyczne powodują, że stają się one trudno biodegradowalne, toksyczne, канцерогенне i mutagenne [2]. Usuwanie barwników ze ścieków pochodzących z przemysłu tekstylnego jest problematyczne ze względu na stosowaną technologię, która nie zawsze jest skuteczna w obniżaniu stężenia zanieczyszczenia. Ten fakt stał się powodem poszukiwania nowych, bardziej ekonomicznych technologii, wśród których proces adsorpcji wykazuje duże możliwości. Sorpcja jest procesem elastycznym, który może być w pełni automatyczny i może łączyć się z niższymi kosztami kapitałowymi niż metody wykorzystujące ozon, membrany czy procesy biologiczne [3].

Węgla aktywne najczęściej są stosowane do usuwania z wody związków nieorganicznych i organicznych [4, 5]. W polskich wodociągach stosuje się różnego rodzaju granulowane węgle aktywne, tj. WD-extra, WG-12, jak również ziarniste PICA, F-300 [6]. O zdolnościach sorpcyjnych węgla aktywnego decydują m.in.: rozkład objętości porów oraz ich powierzchnia, natura chemiczna powierzchni, ilość, budowa i chemiczne właściwości rozpuszczonych substancji organicznych oraz innych substancji, mogących się adsorbować na materiale węglowym [7].

Węgla aktywne poddaje się różnorodnym procesom regeneracji, np. termicznym i chemicznym [8]. Do metod regeneracji chemicznej należy utlenianie związków organicznych odczynnikiem Fentona za pomocą rodnika hydroksylowego OH[•] [9]. Zaletą regeneracji jest to, iż jej przeprowadzenie jest tańsze niż wymiana złoża na nowe [6].

¹ Katedra Inżynierii i Ochrony Środowiska, Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska, Politechnika Świętokrzyska, al. 1000-lecia Państwa Polskiego 7, 25-314 Kielce, tel. 41 342 43 72, email: ebezak@tu.kielce.pl, dagmara.adamczyk@o2.pl

Korzystając z poprzednich prac [10-13], podjęto próbę oceny możliwości sorpcyjnych świeżego i zregenerowanego węgla aktywnego F-300 w odniesieniu do wykorzystanego barwnika - zieleni naftolowej B.

Materiał i metody badań

Charakterystyka węgla aktywnego

Węgiel aktywny F-300 jest węglem wykorzystywanym w procesie oczyszczania odcieków pochodzących z terenu zakładów produkujących łożyska, zawierających liczne zanieczyszczenia organiczne o charakterze substancji ropopochodnych, detergenty, smary, aminy oraz oleje.

Charakterystyka barwnika

Zieleń naftolowa B (Acid green 1) należy do grupy barwników nitrozowych. Jest związkiem dobrze rozpuszczalnym w wodzie, jej masa molowa wynosi 878,79 g/mol. Przemysłowa zieleń naftolowa B jest produktem zawierającym około 50% czystego barwnika, jest zaliczana do barwników kwasowych [14]. Barwnik stosowany jest do farbowania wełny, nylonu i papieru. Zieleń naftolowa B występuje w ściekach farbiarskich i poligraficznych.

Przebieg eksperymentu

Adsorpcja na świeżym węglu aktywnym

Świeży węgiel aktywny F-300 (odpowiednio 0,2 g, 0,5 g, 1 g, 1,5 g, 2 g) został umieszczony w kolbach stożkowych o pojemności 300 cm³. Następnie zadano do kolb 100 cm³ roztworu zieleni naftolowej B o stężeniu 400 mg/dm³ i całość wytrząsano przez 10 godzin. Po tym czasie rozdzielono fazy, tj. roztwór barwnika i zużyty sorbent. Następnie węgiel aktywny F-300 został przemyty wodą destylowaną i wysuszony w suszarce.

Adsorpcja na regenerowanym węglu aktywnym

Węgiel aktywny F300 po procesie adsorpcji został poddany procesowi regeneracji za pomocą odczynnika Fentona, który został przyrządzony w następujący sposób: do zlewki o pojemności 1 dm³ wlewo wodę destylowaną, następnie dodano stężonego kwasu siarkowego(VI), tak aby pH było w zakresie 3. Do przygotowanego roztworu dodano 10 cm³ FeSO₄ · 7H₂O (ilość jonów żelaza 9,27 mg) i 1,5 cm³ nadtlenu wodoru. Węgiel aktywny F-300 zadano przygotowanym w powyższy sposób roztworem odczynnika Fentona (500 cm³), a następnie mieszano przez 15 min. Później węgiel aktywny został przepłukany wodą destylowaną i jeszcze raz poddany powyższemu procesowi regeneracji. Przygotowany węgiel aktywny został ponownie użyty do przeprowadzenia adsorpcji mieszaniny barwników na węglu aktywnym F-300.

Oznaczanie stężenia barwnika

Stężenie barwnika było oznaczane metodą spektrofotometryczną. W tym celu użyto spektrofotometru UV/VIS Marcel Media. W pierwszej kolejności zarejestrowano widmo

zieleni naftolowej B, którego maksimum jest przy długości fali $\lambda = 715$ nm. Następnie próbki barwnika po sorpcji pobierano pipetą z kolby stożkowej do plastikowej fiolki, następnie umieszczano je w kuwecie spektrofotometru i odczytywano na monitorze komputera stężenie barwnika, mierzone przy wcześniej wyznaczonej długości fali.

Zmiana parametrów węgla aktywnego w czasie eksperymentu

W trakcie eksperymentu sprawdzano, jak proces adsorpcji i regeneracji wpływa na ilość węgla aktywnego. Zauważono, iż w trakcie adsorpcji zieleni naftolowej B z masy początkowej 15,000 g po przeprowadzeniu sześciu regeneracji zostało 10,021 g węgla.

Zdolności sorpcyjne węgla po regeneracji oceniano poprzez zmiany wartości liczby jodowej, która została wyznaczona zgodnie z normą PN-83 C-97555.04.

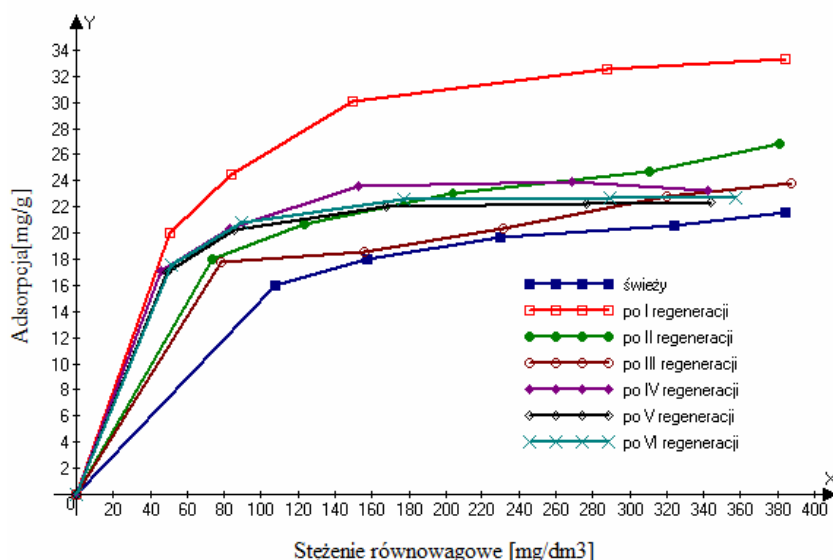
Wyniki, ich omówienie i wnioski

W pierwszym etapie badań obliczono adsorpcję właściwą, korzystając ze wzoru [15]:

$$A = \frac{(C_0 - C_i) \cdot V}{m_C} \quad (1)$$

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

Obliczone wartości adsorpcji właściwej posłużyły do sporządzenia wykresów izoterm sorpcji.



Rys. 1. Izotermę sorpcji zieleni naftolowej B na świeżym i zregenerowanym węglu aktywnym F-300

Fig. 1. The isotherms of naphthol green B on virgin and regenerated active carbon F-300

Największa adsorpcja właściwa dla świeżego węgla aktywnego F-300 wynosiła 21 mg/g, natomiast dla węgla zregenerowanego wahała się od 22 do 32 mg/g. Uzyskane wyniki badań modelowych pozwalają na stwierdzenie, iż węgiel aktywny F-300 wykazuje dobre właściwości sorpcyjne w odniesieniu do badanych układów. Proces regeneracji za pomocą odczynnika Fentona nie pogorszył właściwości sorpcyjnych węgla.

Na podstawie uzyskanych wyników określono stopień usunięcia barwnika z roztworów wodnych. W przypadku świeżego węgla aktywnego F-300 (masa próbki 1 g) wyniósł on 46%, natomiast dla węgla zregenerowanego (masa próbki 1 g) wahał się od 46 do 66%.

W kolejnym etapie badań otrzymane doświadczalnie izotermy posłużyły próbie dopasowania teoretycznego modelu. Do analizy izoterm adsorpcji zastosowano dwa modele, mianowicie równanie Freundlicha i równanie Langmuira.

Równanie Langmuira [16] jest stosowane do określania wyników adsorpcji, zakładając, że maksimum adsorpcji odpowiada nasyconej powierzchni sorbentu zaadsorbowanymi molekułami ze stałą energią i dodatkowo, nie ma żadnych migracji substancji adsorbowanej na płaszczyźnie sorbentu. Równanie Langmuira może być przedstawione w postaci:

$$\frac{C}{A} = \frac{1}{a_m \cdot k} + \frac{1}{a_m} \cdot C \quad (2)$$

gdzie: C - stężenie barwnika w roztworze, A - adsorpcja, k - stała nawiązująca do ciepła adsorpcji, a_m - powierzchnia zaadsorbowana.

Izoterma Freundlicha [17] jest najwcześniejszą znaną relacją określającą równanie sorpcji. Model Freundlicha przedstawia się wzorem:

$$A = k \cdot C^{1/n} \quad (3)$$

gdzie: A - adsorpcja, C - stężenie, k - stała Freundlicha, $1/n$ - wykładnik Freundlicha, lub w postaci logarytmicznej:

$$\log a = \log k + \frac{1}{n} \log C \quad (4)$$

Im większa wartość współczynnika korelacji r^2 , tym lepsze dopasowanie modelu teoretycznego do izotermy doświadczalnej.

Na podstawie obliczonych współczynników korelacji stwierdzono, że w przypadku adsorpcji zieleni naftolowej B na węglu aktywnym F-300 dane eksperymentalne lepiej opisuje model Langmuira.

Podsumowanie

Reasumując opisane wyżej badania modelowe wykorzystania węgla aktywnego F-300 do sorpcji barwników z roztworów wodnych, stwierdzono, że:

- węgiel aktywny F300 wykazał duże zdolności sorpcyjne,
- zastosowanie odczynnika Fentona do regeneracji pozwoliło na zachowanie zdolności sorpcyjnych węgla aktywnego,

- niekorzystnym zjawiskiem sorpcji na regenerowanym węglu jest ubytek masy sorbentu.

Podziękowania

Praca została wykonana w ramach projektu KBN NN205 1993 33 finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

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

Studentka studiów III stopnia Dagmara Adamczyk w roku akademickim 2010/2011 otrzymywała 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] Karagöz S, Tay T, Ucar S, Erdem M. Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption. *Bioresour Technol.* 2008;99:6214-6222.
- [2] Pereira MFR, Soares SF, Orfao JJM, Figueiredo JL. Adsorption of dyes on activated carbons: influence of surface chemical groups. *Carbon.* 2003;41:811-821.
- [3] Lambert SD, Graham NJD, Sollars CJ, Fowler GD. Evaluation of inorganic adsorbents for the removal of problematic textile dyes and pesticides. *PII SO723-1223(97) 00385-5.*
- [4] Lach J, Ociepa E. Wykorzystanie węgla aktywnych do sorpcji miedzi z roztworów wodnych. *Proc ECOpole.* 2008;2(1):215-219.
- [5] Santhy K, Selvapathy P. Removal of reactive dyes from wastewater by adsorption on coir pith activated carbon. *Bioresour Technol.* 2006;97:1329-1336.
- [6] Deryło-Marczewska A, Popiel S, Świątkowski A, Trykowski G, Biniak S. Badania wpływu ozonu i nadtlenu wodoru na właściwości sorpcyjne węgla aktywnego w stosunku do chloro fenolu. *Ochr Środow.* 2007;29(4):19-22.
- [7] Szmechting-Gauden E, Buczkowski R, Terzyk AP, Gauden PA. Wpływ eksploatacji złoża sorpcyjnego na zmianę struktury porowatej węgla aktywnego. *Ochr Środow.* 2003;25(2):9-20.
- [8] Zhang H. Regeneration of exhausted activated carbon by electrochemical method. *Chem Eng J.* 2002;85:81-85.
- [9] Dąbek L, Ozimina E. Usuwanie zanieczyszczeń organicznych z roztworów wodnych metodą pogłębionego utleniania. *Ochr Środow Zasob Natural.* 2009;41:369-376.
- [10] Bezak-Mazur E, Zdrowska D. Badanie adsorpcji barwników na węglach aktywnych. W: Sadecka Z, redaktor. *Oczyszczanie ścieków i przeróbka osadów ściekowych*, tom 4. Zielona Góra: 2010; 297-304.
- [11] Bezak-Mazur E, Adamczyk D. Badanie adsorpcji błękitu metylowego na węglu aktywnym. W: VI Ogólnopolska Konferencja Naukowo-Techniczna, Postęp w inżynierii środowiska. Rzeszów-Polańczyk; 9-11 września, 2011.
- [12] Bezak-Mazur E, Adamczyk D. Adsorpcja barwników na świeżym i zregenerowanym węglu WD-extra. *Roczn Ochr Środow.* 2011;13:951-971.
- [13] Bezak-Mazur E, Adamczyk D. Adsorpcja mieszaniny dwóch barwników na węglu aktywnym. *Proc ECOpole.* 2010;4(2):307-311.
- [14] Lillie RD. *Conn's Biological Stains.* Baltimore: Williams & Wilkins; 2010.
- [15] Atkins PW. *Chemia fizyczna.* Warszawa: Wyd Nauk PWN; 2001.
- [16] Paderewski ML. *Procesy adsorpcyjne w inżynierii chemicznej.* Warszawa: WNT; 1999.
- [17] Wang S, Zhu HZ. Effects of acidic treatment of activated carbons on dye adsorption. *Dyes and Pigments.* 2007;75:306-314.

ADSORPTION NAPHTOL GREEN B ON ACTIVATED CARBON F-300

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

Abstract: In the present study, the sorptive capacity of activated carbon F-300 in the removal of dyes from textile wastewaters, was estimated. Dye - naphthol green B - were chosen to study, and as adsorbent we have chosen the activated carbon F-300, virgin and regenerated. Fenton reagent, which is good oxidant, was used for activated carbon regeneration. The iodine number, which was measured according to the directive PN-83 C-97555.04, was used to evaluate sorptive capacity of regenerated activated carbon. Dye concentration was 400 mg/dm³. Sorption abilities of activated carbon were expressed by mass balance relationship in case of fresh activated carbon it was 21 mg/g, and after regeneration - from 22 mg/g to 33 mg/g. The highest removal efficiency was 88% (carbon after 4th regeneration), the lowest - 74% for virgin carbon. The experimental data adsorption isotherms were defined. Adsorption theoretical model of Freundlich and Langmuir, was selected. The value of the correlation coefficient r^2 showed better fit to Langmuir model. The experimental data show that chosen activated carbon can be used for the decontamination of dyes from textile wastewater. However, model tests need to be verified on real wastewater samples.

Keywords: dye adsorption, activated carbon, Fenton reagent, naphthol green B