OCHRONA ŚRODOWISKA

Vol. 39 2017 Nr 1

Elżbieta Bezak-Mazur, Wiesław Surga, Dagmara Adamczyk

Badania skuteczności usuwania wybranych barwników ze ścieków farbiarskich na węglu aktywnym regenerowanym reagentem Fentona

Przemysł tekstylny zużywa duże ilości wody zarówno na etapie farbowania, jak i wykańczania tkanin. Szacuje się, że w farbiarniach powstaje 150÷250 dm^3 ścieków na kilogram farbowanej tkaniny [1]. Ścieki te zawierają pozostałości barwników i innych substancji chemicznych, na skutek czego wartości ich BZT_5 i ChZT zmieniają się w szerokich granicach, odpowiednio 160÷1350 gO_2/m^3 i 110÷1350 gO_2/m^3 [2]. Barwniki zawarte w ściekach stanowią zagrożenie jakości zasobów wodnych, a uwzględniając bioakumulację, zanieczyszczenia te mogą docierać przez łańcuch pokarmowy do ludzi [3]. Spośród metod oczyszczania ścieków z zakładów przemysłu tekstylnego wykorzystuje się najczęściej koagulację, pogłębione utlenianie, separację membranową oraz adsorpcję [4, 5]. Szczególnie wiele prac dotyczy wykorzystania metod pogłębionego utleniania (AOP – advanced oxidation proceses) z użyciem, jako czynników utleniających, ozonu, reagenta Fentona i foto-Fentona oraz H_2O_2 [6–10]. Połączenie procesów pogłębionego utleniania i adsorpcji umożliwia z jednej strony utlenienie zanieczyszczeń, a z drugiej zatrzymanie produktów utleniania w strukturze porowatej adsorbentu, co umożliwia maksymalne ograniczenie zanieczyszczenia środowiska wodnego i jest zgodne z wymaganiami najlepszej dostępnej technologii, opisującymi warunki oczyszczania ścieków farbiarskich [1].

Specyficzne połączenie tych zaleceń znalazło wyraz w dotychczasowych badaniach autorów, polegających na adsorpcji barwników na węglu aktywnym, a następnie ich usunięciu przez działanie reagentem Fentona [11–13]. Proces ten został potraktowany jako sposób regeneracji adsorbentu, który był ponownie wykorzystywany do usuwania barwników ze ścieków farbiarskich. Za wyborem reagenta Fentona do regeneracji zużytego węgla aktywnego przemawiała łatwość prowadzenia reakcji, w porównaniu z innymi metodami wytwarzania silnie utleniających rodników hydroksylowych, a także duża skuteczność destrukcji zaadsorbowanych zanieczyszczeń organicznych [14].

Znajdujące się na powierzchni węgla aktywnego powierzchniowe grupy funkcyjne o charakterze kwasowym (na przykład karbonylowe, laktonowe, fenolowe, karboksylowe) oraz zasadowym (na przykład chromenowe, chinonowe, pironopodobne) są utleniane reagentem Fentona, co niewątpliwie wpływa na zdolności adsorpcyjne węgla. Zmiany te można śledzić stosując metody spektroskopowe, elektrochemiczne, termograwimetryczne oraz kalorymetryczne. Większość stosowanych metod daje informacje o charakterze jakościowym (identyfikacja wiązań chemicznych), a nie ilościowym. Na tym tle na uwagę zasługuje metoda Boehma [15], która pozwala na ilościową identyfikację tlenowych grup powierzchniowych zarówno o charakterze kwasowym, jak i zasadowym [16]. W niniejszym artykule metodę Boehma wykorzystano do oceny zmian charakteru powierzchni węgla aktywnego wykorzystanego do adsorpcji barwników zawartych w ściekach z przemysłu farbiarskiego, a następnie regenerowanego reagentem Fentona.

Materiały i metody badań

Materiały

W badaniach wykorzystano ścieki pochodzące z przemysłu tekstylnego, zawierające barwniki kwasowe Bemacid N-TF i Bemacid Yellow N-TF oraz barwnik metalokompleksowy Bemaplex Black D-R. Ścieki pobrano zarówno po procesie barwienia, jak i płukania tkanin. Ich podstawową charakterystykę zawiera tabela 1.

Tabela1. Charakterystyka ścieków farbiarskich
Table 1. Textile effluent characteristics

Wskaźnik, jednostka	Ścieki farbiarskie	
	z barwienia	z płukania
Bemacid Red NT-F, g/m^3	738	138
Bemacid Yellow NT-F, g/m^3	999	101
Bamaplex Black D-R, g/m^3	727	145
ChZT, gO_2/m^3	8175	920
OWO, gC/m^3	1173	189

Jako adsorbent zastosowano granulowany węgiel aktywny WD-extra (Gryfskand, Hajnówka), który jest otrzymywany z węgla kamiennego i lepiszcza, które umożliwia formowanie cylindrycznych granul, a następnie ich suszenie, karbonizację i aktywację parą wodną. Badania skuteczności adsorpcji zanieczyszczeń zawartych w ściekach prowadzono na węglu świeżym oraz po regeneracji reagentem Fentona.

Prof. dr hab. E. Bezak-Mazur, dr inż. D. Adamczyk: Politechnika Świętokrzyska, Wydział Inżynierii Środowiska, Geomatyki i Energetyki, Katedra Technologii Wody i Ścieków, al. Tysiąclecia Państwa Polskiego 7, 25-314 Kielce, *ebezak@tu.kielce.pl*

Dr W. Surga: Uniwersytet Jana Kochanowskiego w Kielcach, Wydział Matematyczno-Przyrodniczy, ul. Świętokrzyska 15G, 25-406 Kielce

Adsorpcja barwników na węglu świeżym i po regeneracji

Naważki węgla aktywnego WD-extra (świeżego i zregenerowanego, odpowiednio 0,5 g, 1,0 g, 1,5 g, 2,0 g i 3,0 g) umieszczono w kolbach stożkowych o pojemności 300 cm^3. Następnie dodano do kolb 100 cm^3 ścieków i całość wytrząsano przez 10 h (czas osiągnięcia równowagi został ustalony we wcześniejszych badaniach [11]). Po tym czasie rozdzielono obie fazy, tj. ścieki i zużyty adsorbent. Próbki węgli aktywnych przemyto następnie wodą destylowaną, wysuszono w temperaturze 105 °C i poddano regeneracji przez 30 min reagentem Fentona przygotowanym w sposób opisany w pracy [11]. Po procesie regeneracji próbki węgla przemyto powtórnie wodą destylowaną oraz roztworem NaOH (0,1 mol/dm^3) w celu przywrócenia obojętnego pH, po czym wysuszono je w temperaturze 105 °C. Zregenerowany węgiel aktywny został ponownie użyty do adsorpcji barwników ze ścieków. Cykl adsorpcja/regeneracja powtórzono 5-krotnie.

Stężenia początkowe i równowagowe barwników oznaczono metodą spektrofotometryczną z użyciem spektrofotometru UV/VIS (Marcel Media) przy odpowiednich wartościach długości fali – 499 nm (Bemacid Red N-TF), 373 nm (Bemacid Yellow N-TF) i 575 nm (Bemaplex Black D-R). Wartość adsorpcji równowagowej (A, mg/g) obliczono z zależności:

$$A = \frac{(C_o - C_e)}{m} V \qquad (1)$$

w której:
C_o i C_e – odpowiednio stężenie początkowe i równowagowe barwnika, mg/dm^3
V – objętość roztworu, dm^3
m – masa suchego węgla aktywnego (z uwzględnieniem ubytku masy – tab. 7), g

Wpływ regeneracji na właściwości węgla aktywnego

Do oceny wpływu procesu regeneracji na właściwości węgla aktywnego wybrano takie parametry, jak powierzchnia właściwa, objętość porów, liczba jodowa oraz zmiany ilościowe i jakościowe tlenowych powierzchniowych grup funkcyjnych.

Badania struktury porowatej węgla świeżego i po regeneracji wykonano wyznaczając niskotemperaturowe (–196 °C) izotermy adsorpcji azotu, a następnie na ich podstawie wyznaczono powierzchnię właściwą (BET) i objętość porów. Badania przeprowadzono z użyciem analizatora Gemini VI (Micromeritics).

Liczbę jodową wyznaczono przez odmiareczkowanie niezaadsorbowanego roztworu jodu tiosiarczanem sodu. Oznaczenie wykonano zgodnie z normą PN-83C-97555. 04.

Do oceny ilościowej powierzchniowych grup funkcyjnych adsorbentów węglowych wybrano metodę Boehma. W metodzie tej stosuje się zasady o różnej mocy do rozróżnienia powierzchniowych grup kwasowych. Za pomocą $NaHCO_3$ (pK=6,73) zobojętnia się tylko grupy karboksylowe na powierzchni węgla, za pomocą Na_2CO_3 (pK=10,25) odmiareczkowuje się grupy karboksylowe i laktonowe, a za pomocą NaOH (pK=15,74) neutralizuje się grypy karboksylowe, laktonowe i fenolowe.

Do oznaczeń odważono czterokrotnie po 0,2 g świeżego i zregenerowanego (po każdej z pięciu regeneracji) węgla aktywnego. Tak odważone próbki (łącznie 24) umieszczono w kolbach o pojemności 100 cm^3. Próbki podzielono na cztery grupy (obejmujące węgiel świeży oraz po każdej regeneracji) i zalano 25 cm^3 odpowiedniego roztworu neutralizującego. Próbki wytrząsano przez 48 h, przesączono i pobrano 10 cm^3 przesączu, który odmiareczkowano 0,05 mol/dm^3 roztworem HCl wobec oranżu metylowego. Stężenie grup powierzchniowych (C_k, mmol/g) wyznaczono ze wzoru:

$$C_k = \frac{M(V_o - V)\,2{,}5}{m} \qquad (2)$$

w którym:
V_o – objętość HCl zużyta do zmiareczkowania 10 cm^3 roztworu wyjściowego (wartość odniesienia), dm^3
V – objętość HCl zużyta do zmiareczkowania 10 cm^3 roztworu po zobojętnieniu, dm^3
M – stężenie roztworu HCl, mol/dm^3
m – masa węgla aktywnego, g

Powierzchniowe grupy zasadowe neutralizowano kwasem solnym. W tym celu odważono 0,2 g węgla aktywnego (świeżego i zregenerowanego) i umieszczono w kolbach o pojemności 100 cm^3 i zalano 25 cm^3 0,05 M HCl. Roztwory wytrząsano przez 48 h, przesączono, pobrano 10 cm^3 przesączu i miareczkowano roztworem 0,05 M NaOH wobec oranżu metylowego. Stężenie grup funkcyjnych o charakterze zasadowym (C_z, mmol/g) na powierzchni węgla aktywnego wyznaczono ze wzoru (2), przy czym w tym przypadku V_o oraz V oznaczają odpowiednie objętości NaOH, natomiast M – stężenie roztworu NaOH.

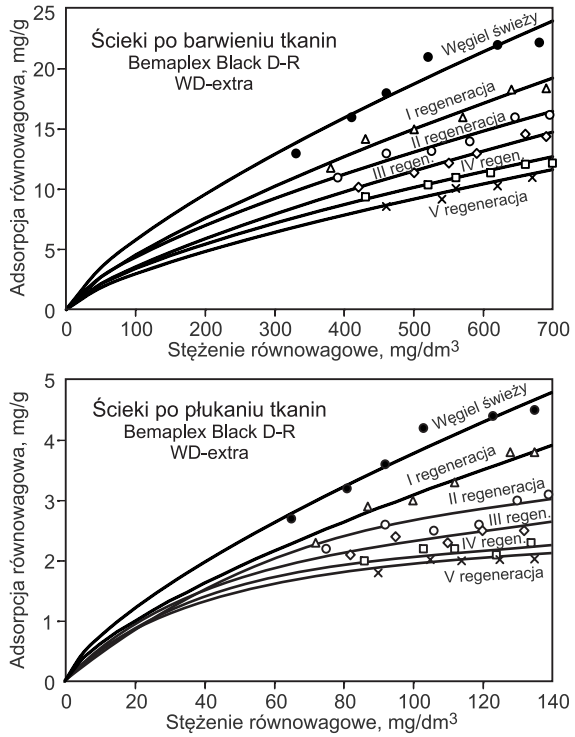
Wyniki badań powierzchniowych grup funkcyjnych potwierdzono metodą termograwimetryczną, w której rejestrowano zmianę masy adsorbentu podczas ogrzewania próbki w atmosferze beztlenowej (azot) w zakresie temperatury od 25 °C do 1000 °C, z szybkością narastania temperatury wynoszącą 10 °C/min. Powierzchniowe grupy tlenowe w trakcie ogrzewania węgla aktywnego w atmosferze beztlenowej ulegają rozkładowi, co powoduje wydzielanie gazów, to jest dwutlenku węgla, tlenku węgla, pary wodnej i wodoru, a w konsekwencji zmianę masy próbki. Każdemu ubytkowi masy przyporządkowano odpowiednie grupy funkcyjne [15, 16]. W wyniku takiego postępowania otrzymano krzywą termograwimetryczną (TG), której stopnie (załamania) odpowiadają ubytkowi masy próbki podczas ogrzewania. Ponieważ stopnie te mogą być rozmyte lub w wyniku kilku reakcji nakładać się na siebie, dlatego zarejestrowano także pierwszą pochodną ubytku masy (krzywa DTG). Piki na krzywej DTG pozwalają na identyfikację zmian i przyporządkowanie ich do odpowiednich grup funkcyjnych.

Podczas adsorpcji barwników kontrolowano także zawartość popiołu w próbkach węgla i ubytek ich masy. Zawartość popiołu oznaczano według normy PN-80/G-04512. Próbki świeżego i zregenerowanego węgla aktywnego umieszczono w piecu o temperaturze 815 °C i prażono przez 90 min. Po ochłodzeniu i zważeniu próbki ponownie prażono przez 15 min w tej samej temperaturze. Czynność ta była powtarzana aż do momentu osiągnięcia stałej masy.

Ponieważ do badań pobrano ścieki rzeczywiste, zawierające oprócz barwników także inne zanieczyszczenia mogące ulegać adsorpcji, dlatego do oceny skuteczności ich ewentualnej adsorpcji wykorzystano pomiary ChZT i OWO. Do określenia wartości ChZT wykorzystano testy kuwetowe ChZT (Merck, procedura nr 14541) oraz spektrofotometr NOVA, natomiast oznaczenia OWO przeprowadzano za pomocą analizatora AutoLab z detekcją spektrofotometryczną wydzielonego dwutlenku węgla.

Dyskusja wyników badań

Wartości adsorpcji równowagowej, obliczone na podstawie danych eksperymentalnych, przedstawiono w postaci izoterm, których przykłady dotyczące barwnika Bemaplex Black D-R pokazano na rysunku 1.



Rys. 1. Izotermy adsorpcji barwnika Bemaplex Black D-R na węglu aktywnym WD-extra (węgiel świeży i po regeneracji reagentem Fentona)
Fig. 1. Adsorption isotherms of Bemaplex Black D-R dye on WD-extra active carbon (fresh and following regeneration with Fenton's reagent)

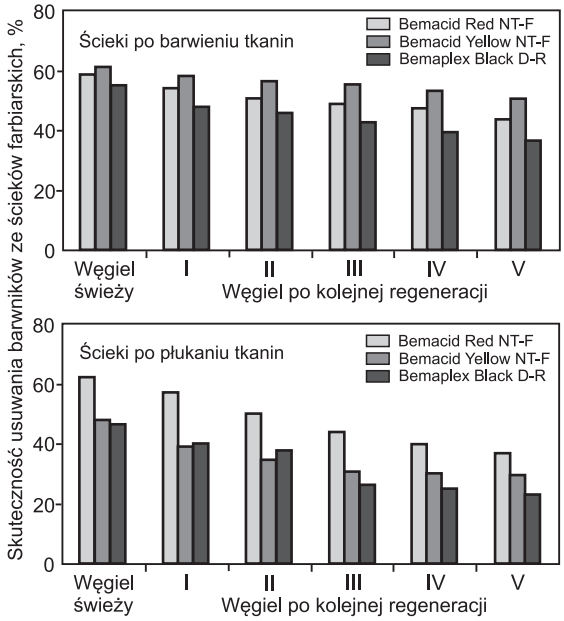
Adsorpcja barwnika Bemacid Red NT-F, usuwanego ze ścieków po barwieniu tkanin, na świeżym węglu wynosiła 21,72 mg/g, natomiast na węglu po I regeneracji – 18,02 mg/g, po II regeneracji – 16,85 mg/g, po III regeneracji – 16,61 mg/g, po IV regeneracji – 14,73 mg/g oraz po V regeneracji – 13,06 mg/g. W przypadku barwnika Bemacid Yellow NT-F, usuwanego z tych samych ścieków, adsorpcja na świeżym węglu wynosiła 33,72 mg/g, a po kolejnych regeneracjach odpowiednio 29,14 mg/g, 28,07 mg/g, 26,04 mg/g, 23,91 mg/g oraz 22,03 mg/g. Adsorpcja trzeciego z badanych barwników, Bemaplex Black D-R, z tych ścieków na świeżym węglu wynosiła 22,18 mg/g i po kolejnych regeneracjach odpowiednio 18,56 mg/g, 6,46 mg/g, 14,48 mg/g, 12,36 mg/g oraz 11,03 mg/g.

W przypadku usuwania barwnika Bemacid Red NT-F ze ścieków po płukaniu tkanin, adsorpcja na świeżym węglu aktywnym wynosiła 4,53 mg/g i po kolejnych regeneracjach odpowiednio 4,12 mg/g, 3,26 mg/g, 2,69 mg/g, 2,41 mg/g oraz 2,17 mg/g. Wartości adsorpcji drugiego barwnika, Bemacid Yellow NT-F, na węglu świeżym i po kolejnych regeneracjach wynosiła odpowiednio 6,24 mg/g, 4,74 mg/g, 4,57 mg/g, 4,44 mg/g, 4,18 mg/g oraz 3,89 mg/g, natomiast w przypadku trzeciego barwnika, Black D-R, wartości adsorpcji wynosiły odpowiednio 4,45 mg/g, 3,78 mg/g, 3,13 mg/g, 2,67 mg/g, 2,31 mg/g i 2,18 mg/g.

Uzyskane wyniki pozwalają na stwierdzenie, że wraz z kolejnymi regeneracjami malały zdolności adsorpcyjne węgla aktywnego WD-extra.

Istotność statystyczną eksperymentalnych izoterm badano za pomocą testu Fishera [17]. Przy poziomie ufności $\alpha=0,05$ uzyskano wartości t_{exp} powyżej 16,26 w przypadku ścieków po barwieniu i 16,11 w przypadku ścieków po płukaniu, co przy wartości t_{kryt} wynoszącej 7,71 świadczy o tym, że dane eksperymentalne są statystycznie istotne. Następnie podjęto próbę opisu danych eksperymentalnych za pomocą modeli Freundlicha i Langmuira. Posługując się estymacją nieliniową z zastosowaniem metody najmniejszych kwadratów (algorytm Gaussa-Newtona) obliczono wartości współczynnika r^2, które w odniesieniu do kolejnych regeneracji węgla aktywnego po oczyszczaniu ścieków z barwienia tkanin mieściły w przedziale 0,925÷0,984 w przypadku modelu Langmuira oraz 0,853÷0,942 w przypadku modelu Freundlicha. Zatem model izotermy Langmuira lepiej opisywał adsorpcję badanych barwników na węglu aktywnym. Wartości współczynnika r^2 w odniesieniu do adsorpcji barwników ze ścieków po płukaniu wynosiły 0,856÷0,988 w przypadku modelu Langmuira oraz 0,773÷0,978 w przypadku modelu Freundlicha, co również wskazało na przewagę modelu Langmuira w opisie przebiegu usuwania barwników na badanym węglu aktywnym.

Na rysunku 2 przedstawiono procentowy ubytek barwników w ściekach uzyskany przy największej dawce węgla. W przypadku ścieków z barwienia tkanin ubytek ten podczas adsorpcji barwników na świeżym węglu aktywnym wynosił odpowiednio 58% (Bemacid Red NT-F), 60% (Bemacid Yellow NT-F) i 54% (Bemacplex Black D-R). Skuteczność usuwania tych barwników ze ścieków na węglu regenerowanym była mniejsza i po pięciu regeneracjach wynosiła odpowiednio 43% (Bemacid Red NT-F), 50% (Bemacid Yellow NT-F) i 36% (Bemaplex Black D-R). W przypadku usuwania barwników ze ścieków po płukaniu tkanin, skuteczność ich adsorpcji na świeżym węglu aktywnym wynosiła odpowiednio 63% (Bemacid Red NT-F), 49% (Bemacid Yellow NT-F) oraz 47% (Bemaplex Black D-R). Wraz z kolejnymi regeneracjami skuteczność adsorpcji barwników malała i po pięciu regeneracjach wynosiła odpowiednio 37% (Bemacid Red NT-F), 30% (Bemacid Yellow NT-F oraz 23% (Bemaplex Black D-R).



Rys. 2. Skuteczność usuwania barwników ze ścieków farbiarskich (dawka węgla aktywnego WD-extra – 3 g/100 cm^3)
Fig. 2. Efficacy of dye removal from textile wastewater (WD-extra active carbon dose – 3 g/100 cm^3)

Tabela 2. Wartości wybranych parametrów węgla świeżego i zregenerowanego po adsorpcji barwników ze ścieków farbiarskich
Table 2. Selected parameters of fresh and regenerated carbon after dye adsorption from the textile effluent

Węgiel aktywny		Powierzchnia właściwa, m^2/g		Objętość porów, cm^3/g		Zawartość popiołu, %		Liczba jodowa, mg/g	
		ścieki z barwienia	ścieki z płukania	ścieki z barwienia	ścieki z płukania	ścieki z barwienia	ścieki z płukania	ścieki z barwienia	ścieki z płukania
Świeży		996,7	996,7	0,53	0,53	10,0	10,0	993	993
Po kolejnej regeneracji	I	1031,7	954,3	0,54	0,51	1,1	1,0	953	972
	II	859,9	892,5	0,46	0,48	0,8	0,7	933	959
	III	718,0	935,9	0,39	0,47	0,5	0,5	903	942
	IV	706,1	930,0	0,38	0,44	0,4	0,3	872	933
	V	585,1	929,0	0,32	0,40	0,3	0,3	841	919

Uzyskane wyniki adsorpcji zarówno w odniesieniu do wartości adsorpcji właściwej, jak i procentowego usuwania barwników były porównywalne z danymi literaturowymi. Autorzy pracy [18] uzyskali zmniejszenie ilości barwników o około 70% na świeżym węglu, a autorzy pracy [19] w badaniach nad symultanicznym usuwaniem fioletu krystalicznego w procesach adsorpcji i utleniania odczynnikiem Fentona uzyskali skuteczność oczyszczania wynoszącą 80%. Aby wyjaśnić, dlaczego węgle regenerowane miały mniejszą zdolność do adsorpcja barwników, wykonano badania ich powierzchni obejmujące właściwości strukturalne (powierzchnia właściwa, objętość porów, liczba jodowa) i chemiczne (grupy powierzchniowe). Podjęcie takich badań sugerowały dane literaturowe wskazujące, że zarówno właściwości chemiczne adsorbowanego związku, jak i chemizm powierzchni adsorbentu (rodzaj grup funkcyjnych) określają przebieg i skuteczność procesu adsorpcji [20, 21]. Mniejszym wartościom adsorpcji barwników na węglach regenerowanych towarzyszyły mniejsze wartości parametrów struktury porowatej (tab. 2). Początkowa wartość powierzchni właściwej świeżego węgla wynosząca 996,7 m^2/g, po pięciu regeneracjach (po adsorpcji barwników ze ścieków po barwieniu) zmalała do 585,1 m^2/g, podobnie objętość porów zmniejszyła się z 0,53 cm^2/g do 0,32 cm^2/g, a wartość liczby jodowej z 993,0 mg/g do 841,0 mg/g. W przypadku ścieków po płukaniu, zawierających mniej zanieczyszczeń, zmiany wartości tych parametrów były mniejsze.

Do oceny zmian ilościowych i jakościowych powierzchniowych tlenowych grup funkcyjnych węgla aktywnego regenerowanego odczynnikiem Fentona zastosowano metodę Boehma oraz metodę termograwimetryczną. Na podstawie danych eksperymentalnych uzyskanych metodą Boehma (tab. 3) stwierdzono zwiększenie zawartości grup kwasowych z 1,750 mmol/g do 6,439 mmol/g (w przypadku węgla aktywnego zastosowanego do adsorpcji barwników ze ścieków po barwieniu tkanin) oraz do 5,439 mmol/g (w przypadku ścieków po płukaniu tkanin). Wraz z kolejnymi regeneracjami węgla malała zawartość grup zasadowych z 2,562 mmol/g do 0,563 mmol/g (w przypadku ścieków z barwienia) oraz do 0,688 mmol/g (w przypadku ścieków z płukania). Powierzchniowe grupy zasadowe, dzięki oddziaływaniom donorowo-akceptorowym z powierzchnią adsorbentu węglowego, przyczyniają się do zwiększenia skuteczności procesu adsorpcji [20]. Stwierdzone w badaniach zmniejszenie zawartości powierzchniowych grup zasadowych spowodowało obniżenie zdolności adsorpcyjnych węgla aktywnego. Obecność silnie elektrono-akceptorowych grup, jakimi w badanych barwnikach są grupy nitrowe, zwiększa donorowo-akceptorowe interakcje pierścienia z powierzchnią węgla. Duże objętościowo

Tabela 3. Zawartość tlenowych grup funkcyjnych na powierzchni węgla aktywnego WD-extra oznaczona metodą Boehma
Table 3. Concentration of oxygen functional groups on the surface of WD-extra active carbon determined by Boehm method

Węgiel aktywny		Grupy funkcyjne	Zawartość grup, mmol/g	
			ścieki z barwienia	ścieki z płukania
Świeży		karboksylowe	0,000	0,000
		laktonowe	0,000	0,000
		fenolowe	0,625	0,625
		karbonylowe	1,125	1,125
		suma grup kwasowych	1,750	1,750
		suma grup zasadowych	2,562	2,562
Po kolejnej regeneracji reagentem Fentona	I	karboksylowe	0,375	0,000
		laktonowe	0,750	0,250
		fenolowe	0,312	0,688
		karbonylowe	4,469	3,750
		suma grup kwasowych	5,906	4,688
		suma grup zasadowych	1,625	2,063
	II	karboksylowe	0,375	0,063
		laktonowe	0,500	0,375
		fenolowe	0,565	0,563
		karbonylowa	4,625	3,875
		suma grup kwasowych	6,065	4,876
		suma grup zasadowych	1,313	1,250
	III	karboksylowe	0,563	0,313
		laktonowa	0,500	0,250
		fenolowe	0,565	0,563
		karbonylowe	4,564	3,938
		suma grup kwasowych	6,192	5,064
		suma grup zasadowych	0,938	1,000
	IV	karboksylowe	0,563	0,313
		laktonowe	0,688	0,375
		fenolowe	0,500	0,563
		karbonylowe	4,563	4,125
		suma grup kwasowych	6,314	5,376
		suma grup zasadowych	0,688	0,875
	V	karboksylowe	0,563	0,375
		laktonowe	0,688	0,313
		fenolowe	0,625	0,688
		karbonylowe	4,563	4,063
		suma grup kwasowych	6,439	5,439
		suma grup zasadowych	0,563	0,688

kwasowe grupy mogą blokować wejście do wąskich mikroporów, co skutkuje zmniejszeniem skuteczności adsorpcji. Dodatkowo dookoła kwaśnych grup powierzchniowych gromadzą się cząsteczki wody, co także ogranicza zdolność adsorpcyjną węgla [14]. Taki sam kierunek zmian ilości powierzchniowych grup funkcyjnych (wzrost ilości grup kwasowych i zmniejszenie zasadowych) następuje podczas modyfikacji powierzchni węgli aktywnych kwasami utleniającymi.

W celu potwierdzenia wyników uzyskanych metodą Bohema, próbki węgla aktywnego poddano również analizie termograwimetrycznej. W tabelach 4 i 5 zestawiono wartości ubytku masy, które wykazały obecność konkretnych grup funkcyjnych na powierzchni próbek węgla. Metoda TGA potwierdziła obecność grup tlenowych stwierdzonych metodą Bohema. Jedynie na krzywej DTG próbki węgla świeżego w zakresie temperatury 200÷400 °C zauważono ubytek masy równy 11301 mg, co może być związane z obecnością grup karboksylowych i laktonowych, których obecności metodą Bohema nie stwierdzono. Przyczynę tej rozbieżności można przypisać obecności popiołu, którego ten węgiel zawierał aż 10% (tab. 2). Wszędzie tam, gdzie metodą Boehma stwierdzono największą zawartość grup tlenowych obserwowano także największy ubytek masy podczas ogrzewania w atmosferze beztlenowej podczas rejestracji krzywych TG i DTG.

Ponieważ na węglu aktywnym adsorbują się nie tylko barwniki zawarte w ściekach, ale również inne związki organiczne, dlatego oprócz barwników oznaczono także zawartość OWO oraz ChZT ścieków, aby określić skuteczność adsorpcji innych substancji niż analizowane barwniki. Badania wykazały, że proces adsorpcji na regenerowanych węglach był bardzo skuteczny w odniesieniu do zanieczyszczeń organicznych (tab. 6). W przypadku oczyszczania ścieków z barwienia tkanin, adsorpcja na świeżym węglu aktywnym umożliwiła zmniejszenie wartości ChZT ścieków o prawie 40%, natomiast adsorpcja na węglu po kolejnych regeneracjach (I–V) od prawie 37% do nieco ponad 18%. Z kolei skuteczność usuwania OWO z tych samych ścieków na świeżym węglu aktywnym wynosiła około 23% i zmniejszała się po kolejnych regeneracjach od około 20% do około 15%. W przypadku oczyszczania ścieków z procesu płukania tkanin skuteczność zmniejszania wartości ChZT na świeżym węglu aktywnym wynosiła 60%, a na węglu po kolejnych regeneracjach od 56% do 45%. Odpowiednie wartości skuteczności usuwania OWO

Tabela 4. Zawartość tlenowych grup funkcyjnych na powierzchni węgla aktywnego WD-extra oznaczona metodą TGA (adsorpcja barwników ze ścieków po barwieniu tkanin)

Table 4. Concentration of oxygen functional groups on the surface of WD-extra active carbon determined by TGA method (dye adsorption from textile dyeing wastewater)

Węgiel aktywny WD-extra		Adsorpcja barwników ze ścieków farbiarskich po barwieniu tkanin			
		ubytek masy węgla		zakres temperatury, °C	Grupy funkcyjne
		mg	%		
Świeży		3,2577	8,32	25÷200	woda
		1,1301	2,89	200÷400	karboksylowe, laktonowe
		2,0577	5,25	400÷730	fenolowe, etereowe
		3,0908	7,89	730÷1000	karbonylowe, chinonowe, pironowe
Po kolejnej regeneracji reagentem Fentona	I	1,8019	4,42	0÷200	woda
		0,7934	1,81	200÷500	karboksylowe, laktonowe
		1,5340	3,76	500÷780	fenolowe, etereowe
		1,7102	4,19	780÷1000	karbonylowe, chinonowe, pironowe
	II	1,4014	3,68	0÷190	woda
		2,2179	5,83	190÷520	karboksylowe, laktonowe
		1,0718	2,82	520÷760	fenolowe, etereowe
		1,4302	3,76	760÷1000	karbonylowe, chinonowe, pironowe
	III	1,2260	3,12	0÷160	woda
		0,1610	0,41	160÷210	karboksylowe
		3,2272	8,20	210÷550	laktonowe
		1,1077	2,81	550÷790	fenolowe, etereowe
		1,4356	3,65	790÷1000	karbonylowe, chinonowe, pironowe
	IV	1,2570	3,62	0÷160	woda
		2,9327	8,46	160÷550	karboksylowe, laktonowe
		1,3603	3,92	550÷790	fenolowe, etereowe
		1,3400	3,86	790÷1000	karbonylowe, chinonowe, pironowe
	V	1,5507	3,85	0÷160	woda
		0,1331	0,33	160÷210	karboksylowe
		3,7314	9,27	210÷540	laktonowe
		1,7672	4,39	540÷800	fenolowe, etereowe
		1,5164	3,77	800÷1000	karbonylowe, chinonowe, pironowe

Tabela 5. Zawartość tlenowych grup funkcyjnych na powierzchni węgla aktywnego WD-extra oznaczona metodą TGA (adsorpcja barwników ze ścieków po płukaniu tkanin)
Table 5. Concentration of oxygen functional groups on the surface of WD-extra active carbon determined by TGA method (dye adsorption from textile washing wastewater)

Węgiel aktywny WD-extra		Adsorpcja barwników ze ścieków farbiarskich po płukaniu tkanin			
		ubytek masy węgla		zakres temperatury, °C	Grupy funkcyjne
		mg	%		
Świeży		3,2577	8,32	25÷200	woda
		1,1301	2,98	200÷400	karboksylowe, laktonowe
		2,0577	5,25	400÷730	fenolowe, etereowe
		3,0908	7,89	730÷1000	karbonylowe, chinonowe, pironowe
Po kolejnej regeneracji reagentem Fentona	I	1,1972	3,57	25÷190	woda
		0,9979	2,98	190÷510	karboksylowe, laktonowe
		1,2217	3,65	510÷800	fenolowe, etereowe
		1,1587	3,46	800÷1000	karbonylowe, chinonowe, pironowe
	II	1,2735	3,74	25÷160	woda
		0,1656	0,49	160÷220	karboksylowe
		1,4590	4,28	220÷490	laktonowe
		0,8630	2,53	490610	fenolowe
		1,5107	4,44	610800	etereowe
		1,9011	5,58	800÷1000	karbonylowe, chinonowe, pironowe
	III	1,3614	3,75	25÷180	woda
		1,6609	4,58	180÷490	karboksylowe, laktonowe
		2,0649	5,69	490÷800	fenolowe, etereowe
		1,6741	4,61	800÷1000	karbonylowe, chinonowe, pironowe
	IV	1,3701	4,47	25÷200	woda
		0,8642	2,82	200÷390	karboksylowe
		4,5326	14,79	390÷840	laktonowe, fenolowe, etereowe
		2,1910	7,15	840÷1000	karbonylowe, chinonowe, pironowe
	V	1,3329	4,05	25÷180	woda
		0,9061	2,76	180÷400	karboksylowe
		3,8514	11,71	400÷810	laktonowe, fenolowe, etereowe

Tabela 6. Zmniejszenie wartości ChZT i zawartości OWO w ściekach farbiarskich po adsorpcji na węglu aktywnym
Table 6. Reduction in COD value and TOC content in textile wastewater following adsorption on active carbon

Węgiel aktywny		Ścieki z barwienia		Ścieki z płukania	
		zmniejszenie wartości wskaźnika*, %			
		ChZT	OWO	ChZT	OWO
Świeży		40	23	60	55
Po kolejnej regeneracji	I	37	21	56	52
	II	33	19	53	50
	III	26	18	51	49
	IV	22	16	48	46
	V	19	15	45	42

*dawka węgla aktywnego – 1 g/100 cm^3, czas adsorpcji – 10 h

z tych ścieków wynosiły 55% na węglu świeżym i od 52% do 42% na węglu po jego kolejnych regeneracjach. Rezultaty uzyskane w prezentowanych badaniach były podobne do wyników otrzymanych przez autorów prac [22, 23], co pozwala rekomendować zastosowanie węgla aktywnego regenerowanego odczynnikiem Fentona do oczyszczania ścieków farbiarskich. Należy jednak zaznaczyć, że wielokrotna regeneracja węgla aktywnego powoduje ubytek jego masy (tab. 7), co jest istotnym ograniczeniem tej metody.

Tabela 7. Ubytek masy węgla aktywnego WD-extra po kolejnej regeneracji
Table 7. Loss in weight of WD-extra active carbon following subsequent regeneration

Ścieki	Ubytek masy węgla po regeneracji, %				
	I	II	III	IV	V
Z barwienia	13,2	17,0	22,3	29,7	34,4
Z płukania	11,8	14,1	20,0	21,4	24,6

Podsumowanie

Wyniki badań nad usuwaniem wybranych barwników ze ścieków z przemysłu tekstylnego wykazały, że węgiel aktywny WD-extra ma duże zdolności adsorpcyjne, które mogą być w znacznym stopniu zachowane także po jego kolejnych regeneracjach reagentem Fentona, o czym świadczyły uzyskane wartości adsorpcji równowagowej. Powodem zmniejszania zdolności adsorpcyjnych węgla w miarę jego kolejnych regeneracji była zmiana struktury i natury chemicznej powierzchni, powodująca wzrost zawartości grup kwasowych i zmniejszenie zawartości grup zasadowych. Niekorzystnym zjawiskiem towarzyszącym adsorpcji na regenerowanym węglu aktywnym był ubytek jego masy, ograniczający krotność regeneracji.

LITERATURA

1. M. MIHUŁKA [red.]: Charakterystyka technologiczna przemysłu włókienniczego w Unii Europejskiej. Ministerstwo Środowiska, Warszawa 2003 (www.ippc.mos.gov.pl).
2. K. MAJEWSKA-NOWAK: Separacja uciążliwych zanieczyszczeń organicznych z wykorzystaniem metod membranowych. *Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN*, Warszawa 2013.
3. S. E. STANLEY: Toksykologia środowiskowa. Aspekty chemiczne i biochemiczne. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2012.
4. S. SENTHILKUMAAR, P. KALAAMANI, C. V. SUBBURAAM: Liquid phase adsorption of Crystal Violet onto activated carbons derived from male flowers of coconut tree. *Journal of Hazardous Materials* 2006, Vol. 136, No. 3, pp. 800–808.
5. M. JOSHI, R. BANSAL, R. PURWAR: Colour removal from textile effluents. *Indian Journal of Fibre & Textile Research* 2004, Vol. 29, No. 2, pp. 239–259.
6. H. SELCUK, S. MERIC: Ozone pre-oxidation of a textile industry wastewater for acute toxicity removal. *Global NEST Journal* 2006, Vol. 8, No. 2, pp. 95–102.
7. S. MERIC, D. KAPTAN, T. OLMEZ: Color and COD removal from wastewater containing Reactive Black 5 using Fenton's oxidation process. *Chemosphere* 2004, Vol. 54, No. 3, pp. 435–441.
8. M. el HADDAD, A. REGTI, M. R. LAAMARI, R. MAMOUNI, N. SAFFAJ: Use of Fenton reagent as advanced oxidative process for removing dyes from aqueous solutions. *Journal of Materials and Environmental Science* 2014, Vol. 5, No. 3, pp. 667–674.
9. L. BILIŃSKA, S. LEDAKOWICZ: Możliwości wykorzystania technik pogłębionego utleniania AOP do oczyszczania ścieków włókienniczych w warunkach przemysłowych. *Informator Chemika Kolorysty* 2011, vol. 17, ss. 21–35.
10. I. OLLER, S. MALATO, J.A. SANCHEZ-PEREZ: Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination – a review. *Science of The Total Environment* 2011, Vol. 409, No. 20, pp. 4141–4166.
11. E. BEZAK-MAZUR, D. ADAMCZYK: Adsorpcja barwników na świeżym i zregenerowanym węglu WD-extra. *Rocznik Ochrony Środowiska* 2011, vol. 13, ss. 951–972.
12. E. BEZAK-MAZUR, D. ADAMCZYK: Adsorption naphtol greenB on activated carbon F-300. *Ecological Chemistry and Engineering A* 2012, Vol. 19, No. 9, pp. 1123–1131.
13. E. BEZAK-MAZUR, D. ADAMCZYK: Zmiany chemii powierzchni węgla aktywnego WD-extra po regeneracji reagentem Fentona zastosowanego do adsorpcji zieleni naftolowej B. *Annual Set the Environment Protection* 2013, Vol. 15, pp. 966–980.
14. S. BINIAK, G. TRYKOWSKI, M. PAKUŁA, A. ŚWIĄTKOWSKI, Z. POPIEL: Effects of ozone dissolved in water on physicochemical properties of activated carbon applied in drinking water treatment. *Adsorption Science and Technology* 2010, Vol. 28, pp. 521–531.
15. A. M. KALIJADIS, M. M. VUKCEVIC, Z. M. JOVANOVIC, Z. V. LAUSEVIC, M. D. LAUSEVIC: Characterisation of surface oxygen groups on different carbon materials by the Boehm method and temperature-programmed desorption. *Journal of the Serbian Chemical Society* 2011, Vol. 76, No. 5, pp. 757–768.
16. G. SZYMAŃSKI, Z. KARPIŃSKI, S. BINIAK, A. ŚWIĄTKOWSKI: The effect of the gradual thermal decomposition of surface oxygen species on the chemical and catalytic properties of oxidized activated carbon. *Carbon* 2002, Vol. 40, No. 14, pp. 2627–2639.
17. S. BRANDT: Analiza danych. Wydawnictwo naukowe PWN, Warszawa 2002.
18. A. E. PAPADOPULOS, D. FATTA, M. LOIZIDOU: Development and optimization of dark Fenton oxidation for the treatment of textile wastewaters with high organic load. *Journal of Hazardous Materials,* 2007, Vol. 146, pp. 558–563.
19. L. DĄBEK, E. OZIMINA, A. PICHETA-OLEŚ: Badania nad usuwaniem barwnych związków organicznych ze ścieków z przemysłu włókienniczego. *Annual Set the Environment Protection* 2013, vol. 15, ss. 1164–1176.
20. K. KUŚMIEREK, M. SANKOWSKA, A. ŚWIĄTKOWSKI: Kinetic and equilibrium studies of simultaneous adsorption of monochlorophenols and chlorophenoxy herbicides on activated carbon. *Desalination and Water Treatment* 2014, Vol. 52, pp. 178–183.
21. K. KUŚMIEREK, A. ŚWIĄTKOWSKI, P. SYGA, L. DĄBEK: Influence of chlorine atom number in chlorophenols molecules on their adsorption on activated carbon. *Fresenius Environmental Bulletin* 2014, Vol. 23, pp. 947–951.
22. A. ESLAMI, M. MORADI, F. GHANBARI, F. MEHDIPOUR: Decolorization and COD removal from real textile wastewater by chemical and electrochemical Fenton processes: A comparative study. *Journal of Environmental Health Science and Engineering* 2013, Vol. 11, pp. 31–38.
23. A. MUHAMMAD, A. SHAFEEEQ, M.A. BUTT, Z.H. RIZVI, M.A. CHUGHTAI, S. REHMAN: Decolorization and removal of COD and BOD from raw and biotreated textile dye bath effluent through advanced chemical processes. *Brazilian Society of Chemical Engineering* 2008, Vol. 25, No. 3, pp. 453–459.

Bezak-Mazur, E., Surga, W., Adamczyk, D. Efficacy Testing of Selected Dye Removal from Textile Effluents by Active Carbon Regenerated with Fenton's Reagent. *Ochrona Srodowiska* 2017, Vol. 39, No. 1, pp. 3–9.

Abstract: The impact of Fenton's reagent was investigated on changes in sorption capacity of the active WD-extra carbon applied to dye removal from the textile effluent. The wastewater contained three dyes, *i.e.* Bemacid Red NT-F, Bemacid Yellow NT-F and Bemaplex Black D-R. Adsorption jar tests demonstrated dye removal at the level of 52–62% for fresh carbon and reduced sorption capacity of carbon regenerated with Fenton's reagent. It was established that dye removal efficacy of the five-fold reactivated material was at the level of 23–49%. Reduced sorption capacity resulted from the changes in surface structure and chemistry of the active carbon. Following successive regenerations, the active carbon was characterized by lower specific surface area, higher concentration of surface acidic groups and lower basic groups content. Loss in weight was an unfavorable phenomenon accompanying carbon reactivation that limited its fold.

Keywords: Textile effluent, dyes, active carbon, adsorption, regeneration, Fenton's reagent.