

Lidia Dąbek\*, Ewa Ozimina\*

**UTLENIANIE ZANIECZYSZCZEŃ ORGANICZNYCH  
ZAADSORBOWANYCH NA WĘGLACH AKTYWNYCH**

**OXIDATION OF ORGANIC CONTAMINANTS ADSORBED  
ON ACTIVATED CARBONS**

**Słowa kluczowe:** zużyty węgiel aktywny, zanieczyszczenia organiczne, utlenianie, regeneracja.  
**Key words:** spent activated carbon, organic contaminants, oxidation, regeneration.

*The sorption of organic contaminants on activated carbon is used in the purification of drinking water. As a result of this process spent activated carbons are produced. These sorbents have specific abilities and can be chemically and thermally treated and reused to remove contaminants. In this paper the effectiveness of the destroying of adsorbed contaminants was investigated. The spent activated carbons came from water treatment plants. As oxidizing agents hydrogen peroxide and Fenton's reagent were used. The changes in iodine number and adsorption capacity were analysed to assess the effectiveness of the destroying of organic contaminants. It was found that Fenton's reagent is very efficient as oxidizing agent of adsorbed organic contaminants. After using Fenton's reagent iodine number of spent activated carbons changed from approximately 400 mg I/g to over 700 mg I/g. At the same time it was found that adsorption capacity of regenerated activated carbons, approximately 160 mg/g, is comparable to adsorption capacity of virgin activated carbons.*

## 1. WPROWADZENIE

Węgłe aktywne ze względu na doskonałe zdolności sorpcyjne znajdują coraz większe zastosowanie w ochronie środowiska. Przede wszystkim są wykorzystywane jako sorbenty do usuwania zanieczyszczeń organicznych z gazów odlotowych, a tak-

---

\* *Dr hab. Lidia Dąbek, dr Ewa Ozimina – Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska, Politechnika Świętokrzyska, Al. 1000-lecia PP 7, 25-314 Kielce; tel.: 41 342 46 93; e-mail: ldabek@tu.kielce.pl; ewa.ozimina@tu.kielce.pl*

że z wód i ścieków. W efekcie nasycone związkami organicznymi sorbenty węglowe stają się odpadami niebezpiecznymi, które muszą być odpowiednio unieszkodliwiane. Dotychczasowa praktyka oraz dane literaturowe [Dębowski 1999, Moore 2001] wskazują, że węgle aktywne nasycone związkami organicznymi mogą być nawet wielokrotnie regenerowane z wykorzystaniem metod termicznych, chemicznych oraz biologicznych, z zachowaniem wysokich zdolności sorpcyjnych. Ponieważ każda z metod regeneracji ma nie tylko swoje zalety, ale również i ograniczenia, wciąż poszukuje się nowych rozwiązań.

Wśród chemicznych metod regeneracji zużytych węgla aktywnych nasyconych związkami organicznymi coraz częściej rozważa się możliwość zastosowania tzw. zaawansowanych procesów utleniania AOP – Advanced Oxidation Processes [Toledo 2003, Alvarez 2004, Jun Ma 2004, Georgi 2005, Huling 2005, Richard 2008] za pomocą takich utleniaczy, jak: ozon, nadtlenek wodoru oraz odczynnik Fentona. W odróżnieniu od innych procesów utleniania procesy AOP opierają się na reakcjach z udziałem rodników hydroksylowych  $\text{OH}^*$  o niezwykle wysokim potencjale utleniającym, wynoszącym 2,80 V, generowanych bezpośrednio w układzie reakcyjnym. Wykazano [Toledo 2003, Jun Ma 2004, Georgi 2005], że węgle aktywne katalizują proces tworzenia się rodników hydroksylowych, co jednocześnie skutkuje utlenieniem zaadsorbowanych na ich powierzchni związków organicznych. Należy jednak zaznaczyć, że przedstawione w literaturze wyniki badań dotyczą przede wszystkim węgla aktywnych nasyconych związkami organicznymi w warunkach laboratoryjnych. Z punktu widzenia przydatności tej metody do utleniania zaadsorbowanych związków organicznych interesujące są natomiast prowadzone badania zużytych węgla aktywnych pochodzących z instalacji technologicznych.

W prezentowanej pracy podjęto badania nad skutecznością utleniania zanieczyszczeń organicznych obecnych na powierzchni węgla aktywnych pochodzących z procesu oczyszczania odcieków z terenu zakładu przemysłu metalowego oraz ze stacji oczyszczania wody, po kilkuletnim okresie eksploatacji. Jako czynniki utleniające zastosowano nadtlenek wodoru oraz odczynnik Fentona. Skuteczność utleniania zanieczyszczeń organicznych, a tym samym i regeneracji węgla, oceniono na podstawie zmiany liczby jodowej oraz zdolności sorpcyjnych zregenerowanych węgla względem p-chlorofenolu z roztworu wodnego.

## **2. MATERIAŁ I METODY BADAŃ**

### **2.1. Badane węgle aktywne**

W badaniach wykorzystano następujące węgle aktywne:

- węgiel świeży handlowy o symbolu WDex, produkowany przez firmę Gryfskand, wykorzystywany w procesach oczyszczania wody,

- zużyty węgiel aktywny o symbolu AC A, nasycony substancjami ropopochodnymi, detergentami oraz innymi związkami organicznymi i skierowany do termicznej regeneracji,
- zużyte węgle aktywne o symbolach AC B i AC C, pochodzące ze stacji uzdatniania wody i skierowane do termicznej regeneracji.

Charakterystykę badanych węgli aktywnych przedstawiono w tabeli 1.

**Tabela 1.** Charakterystyka badanych węgli aktywnych

**Table 1.** The characteristics of the applied activated carbons

Symbol węgla aktywnego	Powierzchnia właściwa S, m <sup>2</sup> /g	Objętość porów V, cm <sup>3</sup> /g	Liczba jodowa LI, mg/g
WDex	1050	1,20	943
AC A	605	0,85	427
AC B	680	0,78	425
AC C	680	0,88	464

Strukturę porowatą badanych węgli aktywnych określono na podstawie niskotemperaturowej adsorpcji azotu (77 K). Izotermę adsorpcji i desorpcji wyznaczono metodą objętościową przy użyciu aparatu Sorptomatic 1900 oraz ASAP 2010 Micromeritics.

Liczbę jodową badanych węgli aktywnych oznaczono zgodnie z metodyką podaną w PN-83/C-97555.04.

## 2.2. Utlenianie zanieczyszczeń organicznych zaadsorbowanych na węglach aktywnych

**Utlenianie nadtlaniem wodoru.** W kolbach stożkowych o pojemności 200 cm<sup>3</sup> odważono po 5 g każdego z badanych węgli aktywnych nasyconych substancjami organicznymi oraz węgiel WDex. Następnie zadano do kolb roztwórnadtlenku wodoru o stężeniach 3%, 7,5%, 15%, 30% oraz pH ~ 3 i wytrząsano odpowiednio przez 1, 3, 5 godzin. Po wytrząsaniu roztwórnadtlenku wodoru dekantowano, a węgle aktywne przemywano wodą destylowaną i suszono w temperaturze 378°K do stałej masy.

**Utlenianie z wykorzystaniem reakcji Fentona (RF).** W kolbach stożkowych o pojemności 200 cm<sup>3</sup> odważono po 5 g każdego z badanych węgli aktywnych nasyconych substancjami organicznymi oraz węgiel WDex. Następnie dodano do kolb po 100 cm<sup>3</sup> wody destylowanej, po czym wprowadzono jednocześnie roztwory FeSO<sub>4</sub>·7 H<sub>2</sub>O i H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (pH roztworu wynosiło 3–4), zachowując stosunek wagowy Fe<sup>2+</sup> : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> jak 1:5 i wytrząsano przez 30 minut. Następnie roztwór z odczynnikiem Fentona dekantowano najpierw 30 ml wody destylowanej o pH ~ 8 (w celu przerwania reakcji utlenienia), a następnie wodą destylowaną i suszono w temperaturze 378°K do stałej masy.

Zmianę liczby jodowej oraz ubytek masy węgli aktywnych na skutek działania czynników utleniających przedstawiono w tabeli 2.

**Tabela 2.** Zmiana liczby jodowej oraz ubytek masy zużytych węgli aktywnych na skutek działania czynników utleniających**Table 2.** The change in iodine number and the loss of mass of spent activated carbons after using oxidizing agents

Węgiel aktywny	Liczba jodowa węgla aktywnych przed utlenieniem, mg/g	Ubytek masy węgla aktywnego po utlenieniu zanieczyszczeń H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> <sup>1)</sup> , %	Liczba jodowa węgla aktywnego po utlenieniu zanieczyszczeń 3% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , mg/g	Ubytek masy węgla aktywnego po utlenieniu zanieczyszczeń RF, %	Liczba jodowa węgla aktywnego po utlenieniu zanieczyszczeń RF, mg/g
WDex	943	7–9	850	7	1070
AC A	427	8–15	580	4	700
AC B	425	21–26	660	19	710
AC C	464	10–33	540	22	600

<sup>1)</sup> – stężenia roztworów H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> od 3% do 30%.

### 2.3. Izotermy sorpcji p-chlorofenolu na badanych węglach aktywnych

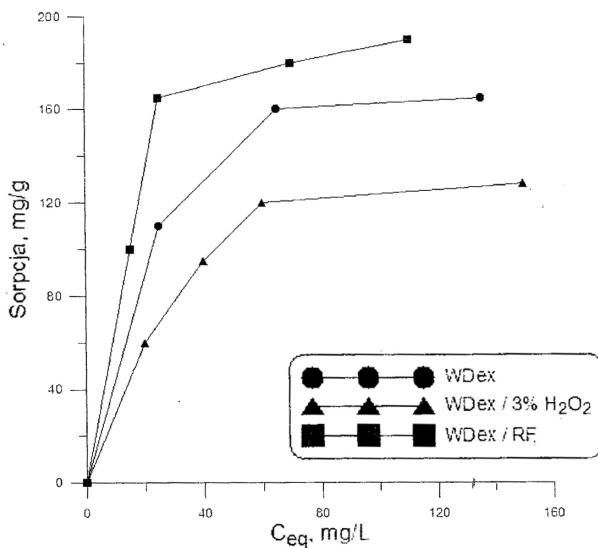
Izotermy sorpcji p-chlorofenolu na wybranych zregenerowanych węglach aktywnych wyznaczono, wykorzystując roztwory o stężeniach 20; 30; 50; 70 i 100 mg/dm<sup>3</sup> i odczynie w zakresie pH 4,0–5,0, korygowanym za pomocą roztworu 0,05 M HCl. Z badań kinetyki sorpcji wynikało, że czas niezbędny do ustalenia się równowagi wynosił 2 godziny.

Stężenie p-chlorofenolu oznaczono chromatograficznie, przy użyciu chromatografu FOCUS GC z detektorem MS DSQ II, po uprzednim wydzieleniu analitu drogą ekstrakcji do fazy stałej SPE.

## 3. DYSKUSJA WYNIKÓW BADAŃ

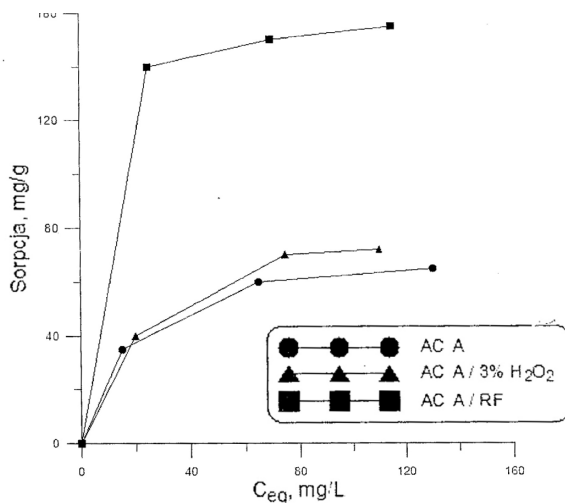
Przedstawione w tabeli 1 parametry badanych węgli aktywnych wskazują, że zużyte sorbenty charakteryzuje znacznie mniejsza powierzchnia właściwa (605–680 m<sup>2</sup>/g), objętość porów (0,78–0,88 cm<sup>3</sup>/g) oraz liczba jodowa I<sub>I</sub> (425–464 mg I/g) niż świeży handlowy węgiel aktywny WDex, dla którego te parametry wynoszą odpowiednio 1050 m<sup>2</sup>/g, 1,20 cm<sup>3</sup>/g, 943 mg I/g. Jednocześnie, przedstawione na rysunkach 1–4 izotermy sorpcji p-chlorofenolu na badanych węglach wskazują na bardzo małe zdolności sorpcyjne zużytych węgli aktywnych.

Analizowane zużyte węgle aktywne powinny być albo unieszkodliwione, np. przez spalanie, albo poddane regeneracji w celu przywrócenia im ponownie zdolności sorpcyjnych. W prezentowanej pracy wybrano jako metodę regeneracji utlenienie zaadsorbowanych zanieczyszczeń organicznych za pomocą takich utleniaczy, jak: nadtlenek wodoru oraz odczynnik Fentona. Przedstawione w tabeli 2 wyniki badań wskazują na zmianę liczby jodowej oraz ubytek masy węgla aktywnych na skutek działania utleniaczy. Dane te



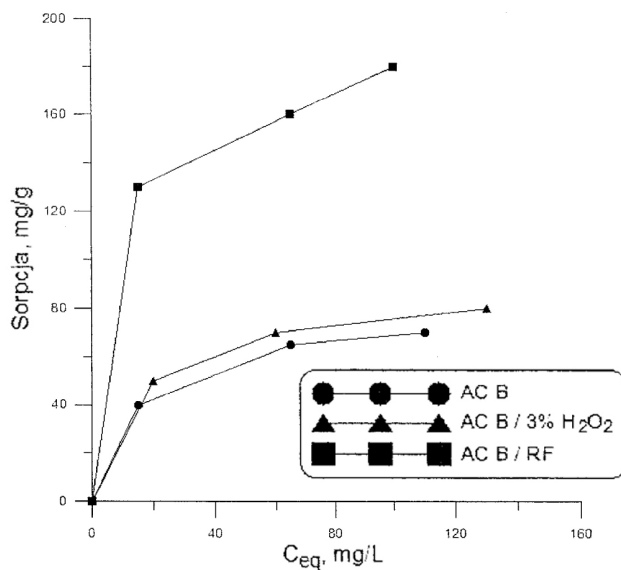
**Rys. 1.** Izotermie sorpcji p-chlorofenolu dla węgla świeżego WDex (●) oraz poddanego działaniu utleniaczy WDex/3% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (▲) i WDex/RF (■)

**Fig. 1.** The isotherms of p-chlorophenol adsorption of virgin activated carbon WDex and after using oxidizing agents WDex/3% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (▲) and WDex/RF (■)



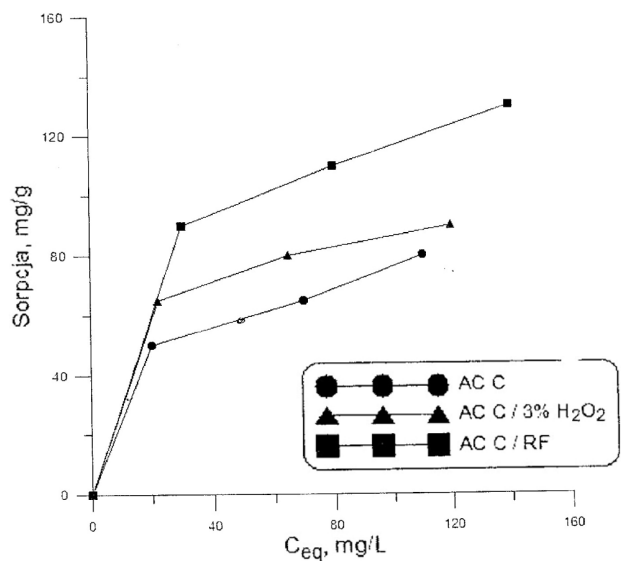
**Rys. 2.** Izotermie sorpcji p-chlorofenolu węgla zużytego AC A (●) oraz zregenerowanego AC A/3% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (▲) i AC A/RF (■)

**Fig. 2.** The isotherms of p-chlorophenol adsorption of spend activated carbon AC A and after using oxidizing agents AC A/3% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (▲) and AC A/RF (■)



**Rys. 3.** Izotermi sorpcji p-chlorofenolu dla węgla zużytego AC B (●) oraz zregenerowanego AC B/3%  $H_2O_2$  (▲) i AC B/RF (■)

**Fig. 3.** The isotherms of p-chlorophenol adsorption of spend activated carbon AC B and after using oxidizing agents AC B/3%  $H_2O_2$  (▲) and AC B/RF (■)



**Rys. 4.** Izotermi sorpcji p-chlorofenolu dla węgla zużytego AC C (●) oraz zregenerowanego AC C/3%  $H_2O_2$  (▲) i AC C/RF (■)

**Fig. 4.** The isotherms of p-chlorophenol adsorption of spend activated carbon AC A and after using oxidizing agents AC A/3%  $H_2O_2$  (▲) and AC A/RF (■)

wskazują, że na skutek działania roztworami nadtlenu wodoru o stężeniach 3%, 7,5%, 15%, 30%, obserwuje się znaczący ubytek masy węgla aktywnych. Ubytek ten jest stosunkowo najmniejszy dla świeżego handlowego węgla aktywnego WDex i zasadniczo zwiększa się ze wzrostem stężenia  $H_2O_2$  od 7 do 9% wag. W odniesieniu do węgla regenerowanych obserwuje się znacznie większy ubytek masy, wynoszący od 8–15% wag dla węgla AC A do 10–33% wag. dla węgla AC C. Należy jednak dodać, że nie w każdym wypadku większy ubytek masy związany był ze wzrostem stężenia nadtlenu wodoru. Zaobserwowano również, że ubytek masy, zarówno węgla WDex, jak i węgla regenerowanych, wynikający z działania odczynnikiem Fentona jest znacznie mniejszy niż przy działaniu samego nadtlenu wodoru. Jednak i w tym wypadku ubytek masy węgla aktywnego WDex był najmniejszy (7% wag.), a węgla AC C pochodzącego z procesu uzdatniania wody największy (22% wag.).

W kolejnym etapie badań przeanalizowano zmianę liczby jodowej węgla aktywnych pod wpływem działania utleniaczy, jako miarę przydatności sorbentów do usuwania zanieczyszczeń organicznych. Zgodnie z PN-EN 12915-2:2004/AC:2006 liczba jodowa zregenerowanego węgla aktywnego musi wynosić więcej niż 600 mg I/g. Przedstawione w tabeli 2 wyniki wskazują na znaczący wzrost liczby jodowej zregenerowanych węgla aktywnych, które prawie osiągnęły wymaganą wartość tego parametru, już na skutek działania 3-procentowego roztworu  $H_2O_2$  (w obecności, którego stwierdzono jednocześnie najmniejszy ubytek masy węgla). W odniesieniu natomiast do świeżego węgla aktywnego WDex zaobserwowano niewielki spadek wartości liczby jodowej. Te wyniki wskazują, że w zużytych węglach aktywnych następuje utlenienie zaadsorbowanych związków organicznych, a przy użyciu węgla świeżego w reakcję wchodzi matryca węglowa.

Zdecydowanie większy wzrost wartości liczby jodowej stwierdzono przy utlenianiu zaadsorbowanych zanieczyszczeń za pomocą odczynnika Fentona. Wzrost ten jest obserwowany zarówno przy stosowaniu węgla świeżego (1070 mg I/g), co wskazuje na utlenianie powierzchni węgla z utworzeniem powierzchniowych grup karboksylowych, jak i przy stosowaniu węgla nasyconego ropopochodnymi AC A oraz po uzdatnianiu wody AC B. Niższa wartość liczby jodowej (700 mg I/g) przy stosowaniu węgla regenerowanych wskazuje, że utleniacz przede wszystkim wchodzi w reakcję z zaadsorbowanymi zanieczyszczeniami. Najmniejszy wzrost liczby jodowej zregenerowanego węgla aktywnego WA C przy największym ubytku masy tego węgla jest na tym etapie badania trudny do wyjaśnienia.

Obserwowany wzrost liczby jodowej zregenerowanych węgla aktywnych wskazuje na ich regenerację, a tym samym na możliwość ponownego ich wykorzystania jako sorbentów. Na rysunkach 1–4 przedstawiono izotermy sorpcji p-chlorofenolu z roztworu wodnego na badanych węglach aktywnych. Przebieg izoterm sorpcji na węglu świeżym WDex wskazuje na istotne zmiany charakteru chemicznego powierzchni węgla aktywnego pod wpływem działania utleniaczy. Sorpcja p-chlorofenolu na węglu WDex wynosi ok. 160 mg/g i zmniejsza

sza się do wartości ok. 120 mg/g na skutek działania rozcieńczonego roztworu  $H_2O_2$ , zwiększa się natomiast do wartości ponad 180 mg/g po utlenieniu powierzchni węgla odczynnikiem Fentona. Uzyskane wyniki są zgodne z danymi literaturowymi [Toledo 2003, Georgi 2005, Richard 2008] wskazującymi na wzrost stężenia grup karbonylowych zwiększających zasadowość powierzchni węgla pod wpływem działania  $H_2O_2$ , a tym samym obniżających sorpcję p-chlorofenolu oraz powstawania grup karboksylowych pod wpływem działania odczynnika Fentona, co sprzyja sorpcji p-chlorofenolu.

Jak wynika z przebiegu izoterm sorpcji p-chlorofenolu na zregenerowanych węglach aktywnych przedstawionych na rysunkach 2–4 zmiana zdolności sorpcyjnych tych węgli jest zgodna ze zmianą liczby jodowej. We wszystkich trzech przypadkach obserwuje się niewielkie zwiększenie zdolności sorpcyjnych po utlenieniu zaadsorbowanych związków organicznych roztworem nadtlenu wodoru oraz zdecydowane zwiększenie tych zdolności po utlenieniu za pomocą odczynnika Fentona. Należy zauważyć, że zdolności sorpcyjne zregenerowanych węgli aktywnych AC A i AC B względem p-chlorofenolu są porównywalne do zdolności sorpcyjnych świeżego handlowego węgla aktywnego WDex.

Przedstawione w tabeli 3 współczynniki równań Freundlicha i Langmuira dla adsorpcji p-chlorofenolu na węglach aktywnych przed i po utlenieniu zaadsorbowanych zanieczyszczeń wskazują na lepsze dopasowanie przebiegu izoterm do równania Langmuira.

**Tabela 3.** Współczynniki równania Freundlicha i Langmuira dla adsorpcji p-chlorofenolu na węglach aktywnych przed i po utlenieniu zaadsorbowanych zanieczyszczeń

**Table 3.** The coefficients of Freundlich equation and Langmuir equation of the adsorption of p-chlorophenol before and after oxidizing adsorbed contaminants

Węgiel aktywny procedura regeneracji	Izoterma Freundlicha			Izoterma Langmuira		
	k	n	R <sup>2</sup>	a <sub>m</sub>	b	R <sup>2</sup>
WDex	52,48	0,25	0,943	200,00	0,06	0,998
WDex/3% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	21,88	0,38	0,926	142,85	0,04	0,994
WDex/RF	56,23	0,27	0,841	200,00	0,10	0,996
AC A	15,14	0,31	0,988	76,90	0,10	0,996
AC A/3% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	12,88	0,38	0,985	100,00	0,03	0,994
AC A/RF	112,20	0,07	0,992	166,67	0,20	0,999
AC B	17,78	0,30	0,978	83,33	0,05	0,997
AC B/3% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	23,99	0,25	0,990	90,90	0,05	0,999
AC B/RF	79,43	0,18	0,979	200,00	0,10	0,996
AC C	21,88	0,26	0,968	90,90	0,04	0,986
AC C/3% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	34,67	0,20	0,992	100,00	0,07	0,998
AC C/RF	39,81	0,23	0,992	142,86	0,04	0,996

**Objaśnienia:** k, n – stałe równania Freundlicha, R<sup>2</sup> – współczynnik korelacji (dopasowania do równania izoterm), a<sub>m</sub> – maksymalna wartość adsorpcji mg/g, b – stała równania Langmuira.



#### 4. PODSUMOWANIE

Przeprowadzone w prezentowanej pracy badania nad unieszkodliwianiem związków organicznych zaadsorbowanych na węglach aktywnych przez ich utlenianie wskazują, że zarówno nadtlenek wodoru, jak i odczynnik Fentona powodują mineralizację tych substancji, a tym samym odblokowanie powierzchni sorpcyjnej. Zdecydowanie skuteczniejszym czynnikiem utleniającym jest odczynnik Fentona. Jednak skuteczność utlenienia zaadsorbowanych substancji na zużytych węglach aktywnych pochodzących z instalacji technologicznych, wykorzystywanych jako sorbenty w długim okresie i o niezdefiniowanym składzie chemicznym, jest mniejsza niż opisana w literaturze dla układów modelowych. Ponadto procesowi utlenienia towarzyszy w tym wypadku znaczny ubytek masy zregenerowanych węgli aktywnych. Niemniej jednak, biorąc pod uwagę, że zregenerowane węgle aktywne wykazują dobre zdolności sorpcyjne i mogą być ponownie wykorzystane, badania w kierunku unieszkodliwiania związków organicznych przez ich sorpcję na tych węglach, a następnie utlenianie powinny być kontynuowane.

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

#### PIŚMIENNICTWO

- ALVAREZ P.M., BELTRAN F.J., GOMEZ-SERRANO V., JARAMILLO J., RODRIGUEZ E.M. 2004. Comparison between thermal and ozone regenerations of spent activated carbon exhausted with phenol. *Water Research* 38: 2155–2165.
- DEBOWSKI Z., NOWOK B. 1999. Parametry regeneracji węgla aktywnych stosowanych do uzdatniania wody w ZPW „Dzieńkowice”, *Ochrona Środowiska* 4: 37–40.
- DERYŁO-MARCZEWSKA A., POPIEL S., ŚWIĄTKOWSKI A., TRYKOWSKI G., BINIAK S. 2007. Badania wpływu ozonu i nadtlenu wodoru na właściwości sorpcyjne węgla aktywnego w stosunku do chlorofenolu. *Ochrona Środowiska* 29: 19–22.
- GEORGI A., KOPINKE F.D. 2005. Interaction of adsorption and catalytic reactions in water decontamination processes. Part I. Oxidation of organic contaminants with hydrogen peroxide catalyzed by activated carbon. *Applied Catalysis B: Environmental* 58: 9–18.
- HULING S.G., JONES P.K., ELA W.P., ARNOLD R.G. 2005. Repeated reductive and oxidative treatments on granular activated carbon. *Journal of Environmental Engineering* 131: 287–297.
- JUN MA, MING-HAO SUI, ZHONG-LIN CHEN, LI-NING WANG. 2004. Degradation of refractory inorganic pollutants by catalytic ozonation-activated carbon Mn-loaded activated carbon as catalysts. *Ozone: Science and Engineering* 26: 3–10.

- MOORE B.C. CANNON F.S., WESTRICK J.A., METZ D.H., SHRIVE C.A., DEMARCO J., HARTMAN D.J. 2001. Changes in GAC pore structure during full-scale water treatment at Cincinnati: a comparison between virgin and thermally reactivated GAC. *Carbon* 39: 789–807.
- RICHARD S., HORNG R.S., TSENG I.-CHIN. 2008. Regeneration of granular activated carbon saturated with acetone and isopropyl alcohol via a recirculation process under  $H_2O_2$ /UV oxidation. *Journal of Hazardous Materials* 154: 366–372.
- TOLEDO L.C., SILVA A.C.B., AUGUSTI R., LAGO R.M. 2003. Application of Fenton's reagent to regenerate activated carbon saturated with organochloro compounds. *Chemosphere* 50: 1049–1054.