



## **Adsorpcja barwników na świeżym i zregenerowanym węgla WD-extra**

*Elżbieta Bezak-Mazur, Dagmara Adamczyk  
Politechnika Świętokrzyska, Kielce*

### **1. Wstęp**

Barwniki organiczne są zbudowane z pochodnych aromatycznych benzenu, naftalenu, antracenu i związków heterocyklicznych. Ich barwa jest związana z obecnością w cząsteczce chromoforów (grupy karbonylowe, nitrozowe, nitrowe, azowe) i auksochromów (grupy aminowe, hydroksylowe, sulfonowe, karboksylowe). Barwniki można podzielić na różne klasy takie jak kwasowe, zasadowe, bezpośrednie, reaktywne, siarkowe, kadziowe i zawieszinowe. Kryterium przyjęcia powyższej klasyfikacji jest rozpuszczalność i chemiczne właściwości tych związków [14].

Źródłem zanieczyszczeń barwnikami są różnorodne gałęzie przemysłowe takie jak przemysł farbiarski, włókienniczy, kosmetyczny i papierniczy. Związki te nawet w niewielkiej ilości mogą zabarwiać znaczne objętości wody, osłabiać przenikanie światła do wody i hamować procesy fotosyntezy. Barwniki należą do związków trudno biodegradowalnych, czego przyczyną jest ich złożona budowa cząsteczki i możliwość wielu podstawień. Obecność barwników w ściekach jest powodem zwiększania chemicznego i biologicznego zapotrzebowania

tlenu. Ponadto w wyniku ich rozkładu mogą powstać związki toksyczne, mutagenne i kancerogenne dla organizmów żywych, dlatego powinny być dokładnie usuwane ze ścieków.

Obecnie do usuwania zanieczyszczeń organicznych ze ścieków stosuje się szereg metod takich jak koagulacja, utlenianie, wymiana jonowa i adsorpcja na węglu aktywnym. Jak donoszą źródła literaturowe obecnie adsorpcja na węglu aktywnym uważana jest za jedną z najlepszych technologii oczyszczania [9, 11].

Węgłe aktywne stosowane są do adsorpcyjnego usuwania barwy, odoru i smaku oraz innych organicznych i nieorganicznych zanieczyszczeń z wody pitnej, jak również do oczyszczania ścieków przemysłowych (przemysł chemiczny, spożywczy, farbiarski, farmaceutyczny), do oczyszczania powietrza oraz w medycynie do usuwania toksyn i trucizn oraz oczyszczania krwi. Skuteczność adsorpcji pojedynczych substancji organicznych z roztworów wodnych na węglach aktywnych zależy od masy cząsteczkowej substancji adsorbowanej, rozpuszczalności substancji adsorbowanej, polarności substancji adsorbowanej, rodzaju grup funkcyjnych w substancji adsorbowanej i na powierzchni węgla aktywnego [5, 12].

Zużyte węgle aktywne poddaje się procesowi regeneracji termicznej i chemicznej. Jedną z metod regeneracji chemicznej jest utlenianie przy pomocy nowoczesnych metod utleniania – AOP (Advanced Oxidation Processes), do której należy odczynnik Fentona. Utlenia on zanieczyszczenia organiczne przy pomocy rodnika hydroksylowego OH•. Węgłe aktywne są katalizatorami powstawania rodników hydroksylowych, które jednocześnie utleniają zanieczyszczenia zaadsorbowane na powierzchni węgla. Przykładem innych czynników utleniających może być nadtlenek wodoru, ozon i ditlenek tytanu [7, 8].

Opierając się na doniesieniach literaturowych [1, 6] dotyczących wykorzystania węgla aktywnych jako sorbentów do usuwania barwników z roztworów wodnych przeprowadzono badania modelowe sorpcji wybranych barwników na węglu aktywnym WD-extra.

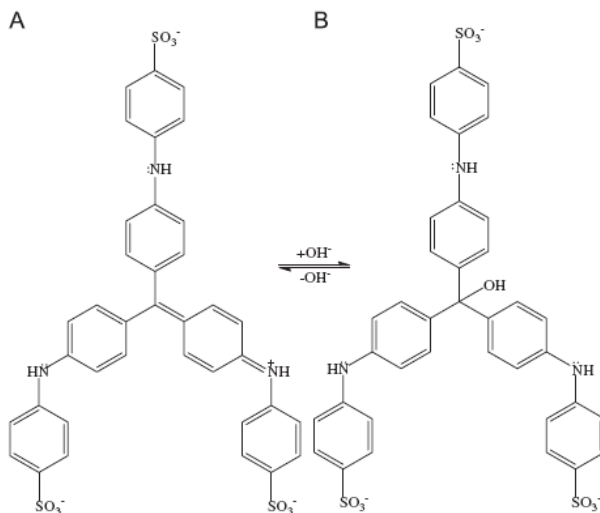
Celem badań była jak ocena zdolności sorpcyjnych węgla aktywnego WD-extra świeżego i regenerowanego, na którym adsorbowane były dwa barwniki – błękit metylowy (C.I. 42780) i zieleń naftolowa B (C.I. 10020). Zużyty węgiel aktywny WD-extra został poddany procesowi regeneracji przy pomocy odczynnika Fentona.

## 2. Materiał i metody badań

### 2.1. Charakterystyka barwników i węgla aktywnego

W eksperymencie zastosowano dwa barwniki: błękit metylowy (wzór sumaryczny  $C_{37}H_{27}N_3Na_2O_9S_3$ ) i zieleń naftolowa B (wzór sumaryczny  $C_{30}H_{15}FeN_3Na_3O_{15}S_3$ ).

Błękit metylowy (Acid blue 93) należy do grupy barwników triaminotrifenylometanowych i jest związkiem łatwo rozpuszczalnym w wodzie, natomiast słabo rozpuszczalnym w etanolu. Masa molowa tego barwnika wynosi 799,8 g/mol. W zależności od pH związek ten przyjmuje formę kwasową lub zasadową (rys. 1) [13]. Stosowany do wybarwienia preparatów biologicznych, wody w akwarystyce, do farbowania tekstyliów i w histologii.

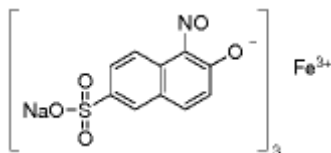


**Rys. 1.** Kwasowa forma (A) i zasadowa forma (B) błękitu metylowego

**Fig. 1.** Acidic form (A) and basic form (B) of methyl blue

Zieleń naftolowa B (Acid green 1) należy do barwników nitrozowych. Jest dobrze rozpuszczalna w wodzie i jej masa molowa wynosi 878,79 g/mol. Wzór strukturalny tego związku został przedstawiony na rysunku 2. Przemysłowa zieleń naftolowa B jest produktem zawierającym około 50% czystego barwnika. Jako anion jest zaliczana do barwników kwasowych [13]. Barwnik stosowany jest do farbowania wełny,

nylonu i papieru. Zielen naftolowa B występuje w ściekach farbiarskich i poligraficznych.



**Rys. 2.** Zielen naftolowa B

**Fig. 2.** Naphthol green B

W eksperymencie użyto świeżego węgla aktywnego o handlowej nazwie WD-extra wyprodukowanego przez firmę Gryfskand. Jest on otrzymywany z pyłu węgla kamiennego i lepszycza poprzez wyprasowanie cylindrycznych granul, a następnie ich suszenie, karbonizowanie i aktywację parą wodną. Jest to produkt używany do uzdatniania wody pitnej w dużych stacjach uzdatniania wody oraz w małych instalacjach filtrów i kontenerów. Węgiel ten może być stosowany do usuwania z wody zanieczyszczeń organicznych, detergentów, pestycydów, zapachu i chloru. Jak donoszą źródła literaturowe [10] jego zdolności sorpcyjne tj. powierzchnia właściwa ( $950 \div 1050 \text{ m}^2/\text{g}$ ), objętość porów ( $1,20 \text{ cm}^3/\text{g}$ ), wytrzymałość mechaniczna (90%) oraz liczba jodowa ( $900 \div 1000 \text{ mg/g}$ ) wskazują, że ten węgiel aktywny ma bardzo dobre zdolności sorpcyjne.

## 2.2. Przebieg eksperymentu

### 2.2.1. Adsorpcja na świeżym węglu aktywnym

Eksperyment został przeprowadzony w 3 cyklach.

W ramach I cyklu zbadano adsorpcję zieleni naftolowej B na węglu aktywnym WD-extra. W kolbach stożkowych umieszczono świeży węgiel aktywny WD-extra (odpowiednio 0,2 g, 0,5 g, 1 g, 1,5 g, 2 g), który zalano  $100 \text{ cm}^3$  roztworu barwnika o stężeniu 400 mg/L. Tak przygotowane próbki zostały poddane wytrząsaniu przez 6 godzin. Czas równowagi został wyznaczony w oddzielnym eksperymencie, którego dane pozwoliły sporządzić wykres krzywej kinetycznej (rys. 3).

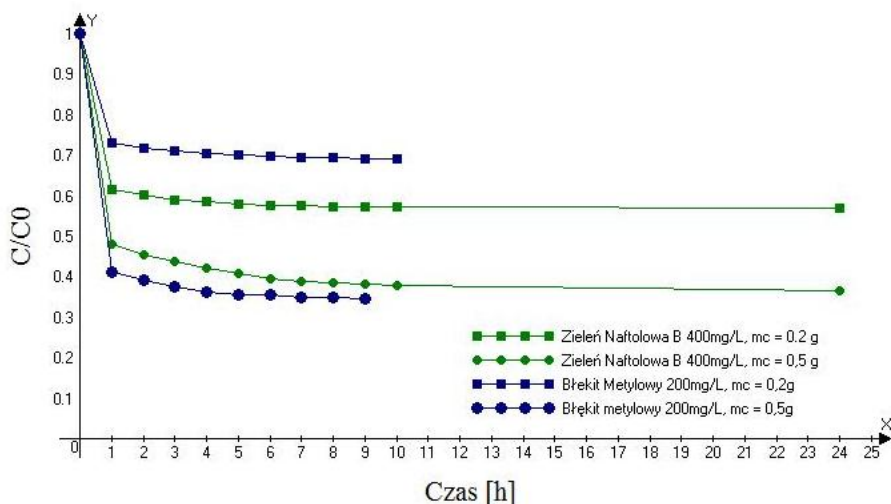
W ramach II cyklu zbadano adsorpcję błękitu metylowego na węglu aktywnym WD-extra. W kolbach stożkowych umieszczono świeży węgiel aktywny WD-extra (odpowiednio 0,2 g, 0,5 g, 1 g, 1,5 g, 2 g), który zalano  $100 \text{ cm}^3$  roztworu barwnika o stężeniu 200 mg/L. Tak przy-

gotowane próbki zostały poddane wytrząsaniu przez 4 godziny. Czas równowagi został ponownie wyznaczony przy pomocy krzywej kinetycznej (rys. 3).

W ramach III cyklu zbadano adsorpcję mieszaniny obu barwników tj. zieleni naftolowej B i błękitu metyloвого na węglu aktywnym WD-extra. W kolbach stożkowych umieszczono świeży węgiel aktywny WD-extra (odpowiednio 0,2 g, 0,5 g, 1 g, 1,5 g, 2 g), który zalano 100 cm<sup>3</sup> roztworu obu barwników, gdzie stężenie każdego wynosiło 200 mg/L. Tak przygotowane próbki zostały poddane wytrząsaniu przez 6 godzin.

W każdym z 3 cykli po wyznaczonym czasie kontaktu rozdzielono fazy tj. roztwór barwnika i zużyty sorbent. Następnie węgiel aktywny WD-extra został przemyty wodą destylowaną i wysuszony w suszarce.

Różnica między stężeniem roztworu zieleni naftolowej B i błękitu metyloвого wynika z różnej rozpuszczalności obu barwników.



**Rys. 3.** Czas kontaktu

**Fig. 3.** Contact time

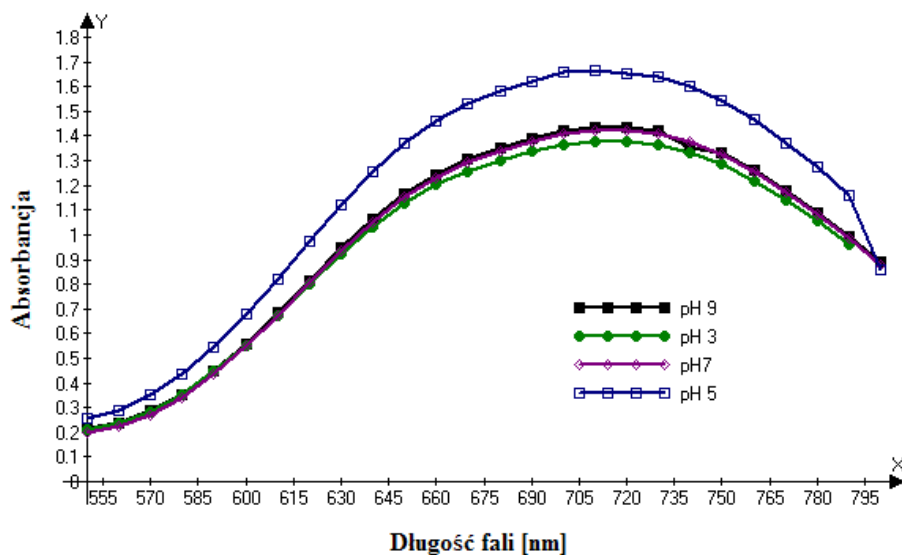
### 2.2.2. Adsorpcja na regenerowanym węglu aktywnym

Węgiel aktywny WD-extra po procesie adsorpcji został poddany procesowi regeneracji przy pomocy odczynnika Fentona, który został przyrządzony w następujący sposób: do zlewki o pojemności 1 dm<sup>3</sup> wlało wodę destylowaną, następnie dodano stężony kwas siarkowy (VI), tak aby pH było w zakresie 3. Do przygotowanego roztworu dodano 10 cm<sup>3</sup>

$\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  (ilość jonów żelaza 9,27 mg) i  $1,5 \text{ cm}^3$  nadtlenuku wodoru. Węgiel aktywny WD-extra zadano przygotowanym w powyższy sposób roztworem odczynnika Fentona (500 ml), a następnie mieszano przez 15 min. Później węgiel aktywny został przepłukany wodą destylowaną i raz jeszcze poddany powyższemu procesowi regeneracji. Przygotowany węgiel aktywny został ponownie użyty do przeprowadzenia adsorpcji mieszaniny barwników na węglu aktywnym WD-extra [7].

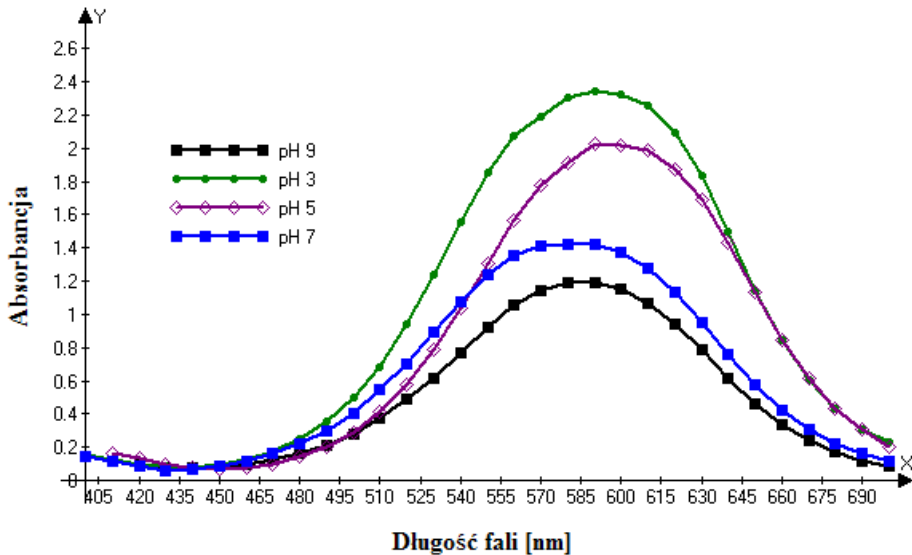
### 2.2.3. Wpływ pH na adsorpcję barwnika

W eksperymencie podjęto próbę zbadania wpływu pH na sorpcję barwnika na węglu aktywnym WD-extra. Roztwory 1M NaOH i 1M HCl zostały użyte do korekty pH roztworu wybranych barwników. Sporządzono po cztery próbki barwników tj. zieleni naftolowej B i błękitu metylowego o wartościach pH 3, 5, 7 i 9. Następnie zarejestrowano widma absorpcji roztworów tych barwników. Dla roztworów zieleni naftolowej zarejestrowano maksimum absorpcji przy długości fali 715 nm (rys. 4). Dla roztworów zieleni naftolowej zarejestrowano maksimum absorpcji przy długości fali 591 nm (rys. 5).



Rys. 4. Widmo absorpcji zieleni naftolowej B, pH 3, 5, 7, 9

Fig. 4. Absorption spectrum of naphthol green B, pH 3, 5, 7, 9



**Rys. 5.** Widmo absorpcji błękitu metyloвого, pH 3, 5, 7, 9

**Fig. 5.** Absorption spectrum of methyl blue, pH 3, 5, 7, 9

Po ustaleniu maximum wartości adsorpcji obu barwników sporządzono roztwory zieleni naftolowej B, błękitu metyloвого i mieszaniny obu barwników o różnych wartościach pH tj. 3, 5, 7 i 9 (łącznie dwanaście próbek). Do dwunastu kolb stożkowych odmierzone po 0,5 g świeżego węgla WD-extra, który zalano 100 ml wyżej wymienionych roztworów. Tak przygotowane próbki wytrząsano przez cztery godziny (błękit metyloвого) i sześć godzin (zieleń naftolowa i mieszanina obu barwników). Zgodnie z widmami adsorpcji zieleni naftolowej B (rys. 4) i błękitu metyloвого (rys. 5) stężenie barwnika mierzono przy ustalonej długości fali tj.  $\lambda = 715$  nm (zieleń naftolowa B) i  $\lambda = 591$  nm (błękit metyloвого).

#### 2.2.4. Oznaczanie stężenia barwnika

Stężenie barwników było oznaczane metodą spektrofotometryczną. W tym celu użyto spektrofotometru UV/VIS Marcel Media. W pierwszej kolejności zarejestrowano widma dla zieleni naftolowej B i błękitu metyloвого. Dla zieleni naftolowej B zanotowano maximum przy długości fali  $\lambda = 715$  nm, natomiast dla błękitu metyloвого przy

długości fali  $\lambda = 591$  nm. Próbkę barwników po sorpcji pobierano pipetą z kolby stożkowej do plastikowej kuwety, następnie umieszczano je w spektrofotometrze i odczytywano na monitorze komputera stężenie barwnika, mierzone przy wcześniej ustalonej długości fali, czyli  $\lambda = 715$  nm i  $\lambda = 591$  nm, odpowiednio dla błękitu metylowego i zieleni naftolowej B.

### 2.2.5. Zmiana parametrów węgla aktywnego w czasie eksperymentu

W trakcie eksperymentu sprawdzano jak proces adsorpcji i regeneracji wpływa na masę węgla. Zauważono, iż w trakcie adsorpcji zieleni naftolowej B z masy początkowej 15,001 g po przeprowadzeniu dziesięciu regeneracji zostało 5,719 g węgla, a błękitu metylowego 10,019 g. W przypadku mieszaniny obu barwników z 15,057 g węgla po sześciu regeneracjach zostało 11,159 g. Przebieg ubytku węgla został przedstawiony w tab. 1.

## 3. Wyniki i dyskusja

### 3.1. Adsorpcja właściwa

W pierwszym etapie badań obliczono adsorpcję właściwą korzystając ze wzoru [4]:

$$A = \frac{(C_0 - C_i) \cdot V}{m_c},$$

gdzie:

$C_0$  i  $C_i$  – stężenie początkowe i równowagowe barwnika, odpowiednio,

$V$  – objętość roztworu,

$m_c$  – masa suchego węgla aktywnego

Wyliczone wartości adsorpcji właściwej posłużyły do sporządzenia wykresów izoterm sorpcji (rys. 6., rys. 7., rys. 7., rys. 9).

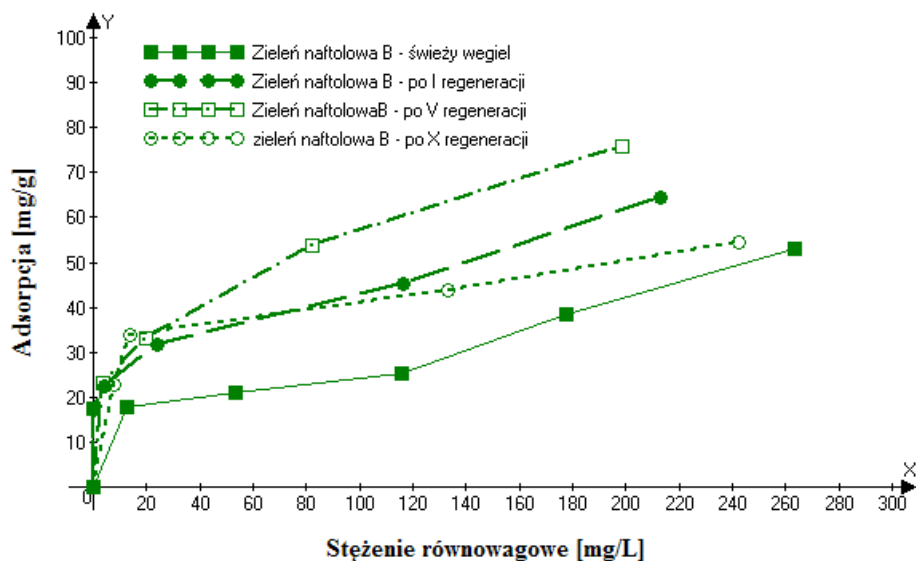


**Tabela 1.** Zmiana parametrów węgla aktywnego w czasie eksperymentu  
**Table 1.** Change of parameters of active carbon during experiment

Rodzaj sorbentu	Masa – zielen naftolowa B	Ubytek masy [%]	Masa – błękit metylowy	Ubytek masy [%]	Masa – mieszanina	Ubytek masy [%]
Węgiel świeży	15,001		15,001		15,057	
Węgiel po I regeneracji	12,343	17,71	13,786	8,09	13,562	9,93
Węgiel po II regeneracji	10,902	27,32	13,002	13,32	12,295	18,34
Węgiel po III regeneracji	12,298	18,02	12,786	14,76	12,034	20,07
Węgiel po IV regeneracji	10,634	29,11	12,234	18,44	11,667	22,51
Węgiel po V regeneracji	7,456	50,29	11,656	22,29	11,498	23,64
Węgiel po VI regeneracji	6,077	59,49	11,079	26,14	<b>11,159</b>	<b>25,89</b>
Węgiel po VII regeneracji	5,941	60,39	10,541	29,73		
Węgiel po VIII regeneracji	6,279	58,14	10,328	31,15		
Węgiel po IX regeneracji	6,100	59,33	10,141	32,39		
Węgiel po X regeneracji	<b>5,719</b>	<b>61,88</b>	<b>10,019</b>	<b>33,21</b>		

Przykładowe izotermy sorpcji zieleni naftolowej B na świeżym węglu oraz po I, V i X regeneracji zostały zaprezentowana na rysunku 6. Najwyższa wartość adsorpcji właściwej w przypadku węgla świeżego wyniosła 55 mg/g. Natomiast zdolności sorpcyjne węgla po regeneracji odczynnikami Fentona były wyższe. I tak po pierwszej regeneracji uzyskano wartość adsorpcji wynoszącą 58 mg/g, po V regeneracji 68 mg/g, a po X regeneracji 54 mg/g. Do regeneracji piątej adsorpcja zieleni naftolowej B wzrastała, aczkolwiek później zaczęła nieznacznie spadać. Jak donoszą źródła literaturowe [5, 16, 17] adsorpcja związków organicznych i nieor-

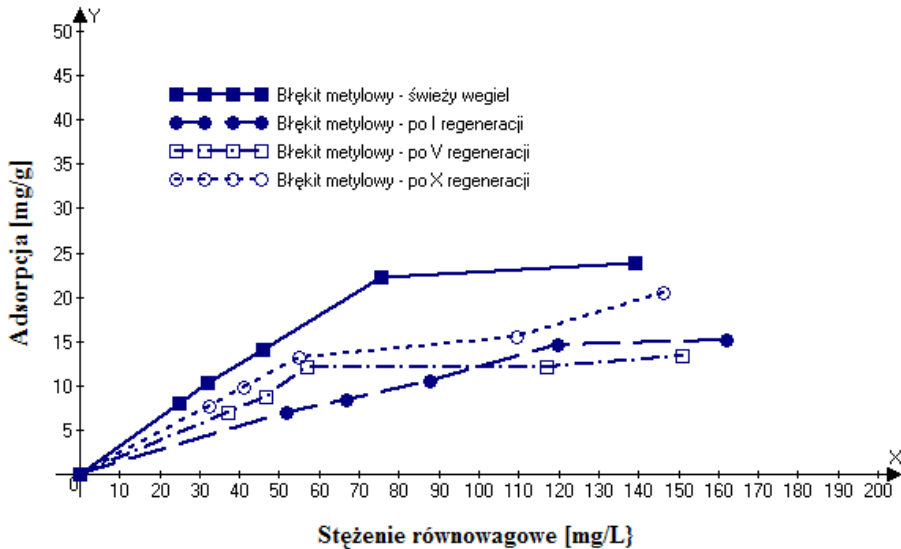
ganicznych z ich wodnych roztworów zależy od obecności grup powierzchniowych węgiel–tlen. Dlatego też niewątpliwie wzrost zdolności sorpcyjnych węgla po regeneracji należy powiązać z wpływem utleniającego działania odczynnika Fentona na powierzchnię węgla, gdzie następuje modyfikacja tychże powierzchniowych grup funkcyjnych.



**Rys. 6.** Izotermy sorpcji zieleni naftolowej B na świeżym węglu, po I regeneracji i po V regeneracji

**Fig. 6.** Isotherms of naphthol green B on fresh active carbon, after 1<sup>st</sup> and 5<sup>th</sup> regeneration

Przykładowe izotermy sorpcji błękitu metylowego na świeżym węglu oraz po I, V i X regeneracji zostały zaprezentowane na rysunku 7. W przypadku świeżego węgla WDex uzyskano najwyższą wartość adsorpcji właściwej wynoszącą 23 mg/g. Jednakże, zdolności sorpcyjne węgla po regeneracji odczynnikami Fentona były nieznacznie niższe. Po I regeneracji otrzymano najwyższą wartość adsorpcji 15 mg/g, po V 13 mg/g, natomiast po X uległa ona znacznemu wzrostowi do 20 mg/g.



**Rys. 7.** Izotermy sorpcji błękitu metylowego na świeżym węglu, po I, V i X regeneracji

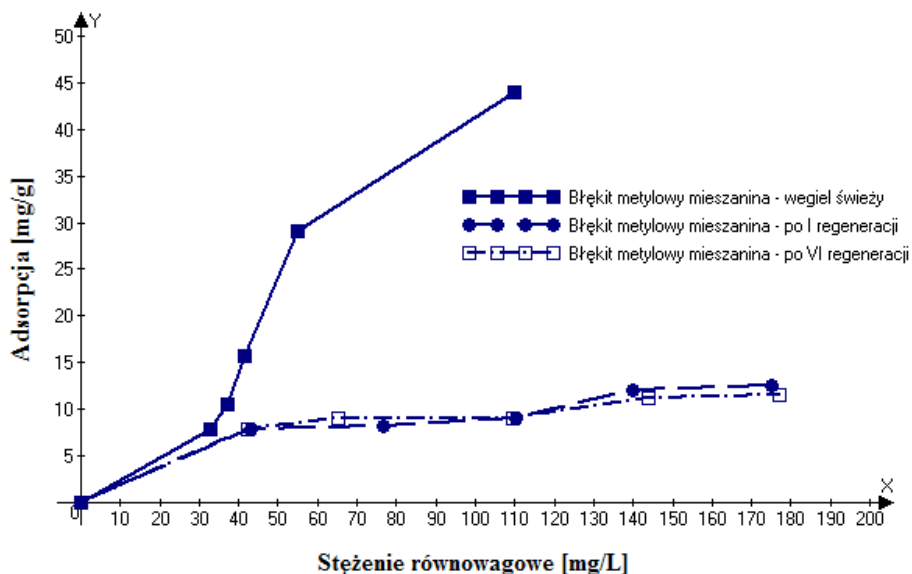
**Fig. 7.** Isotherms of methyl blue on fresh active carbon, after 1<sup>st</sup>, 5<sup>th</sup> and 10<sup>th</sup> regeneration

Jak zaobserwowano, wartości adsorpcji właściwej dla zieleni naftolowej B w przypadku sorpcji na węglu zregenerowanym odczynnikiem Fentona są wyższe niż na węglu świeżym. Natomiast w przypadku błękitu metylowego sytuacja jest odwrotna tj. wyższe wartości adsorpcji właściwej są dla węgla świeżego, dla węgle zregenerowanego są niższe. Przyczyną tego faktu może być inna budowa chemiczna barwnika.

Wyniki sorpcji mieszaniny zieleni naftolowej B z błękitem metylowym posłużyły do sporządzenia izotermy sorpcji.

Na rysunku 8 i rysunku 9 zaprezentowano wybrane izotermy sorpcji dla mieszaniny obu barwników tj. zieleni naftolowej B i błękitu metylowego.

Wartość adsorpcji właściwej w przypadku sorpcji błękitu metylowego na świeżym węglu aktywnym z mieszaniny barwników wyniosła 21 mg/g, a po sześciu regeneracjach 11 mg/g (rys. 8).

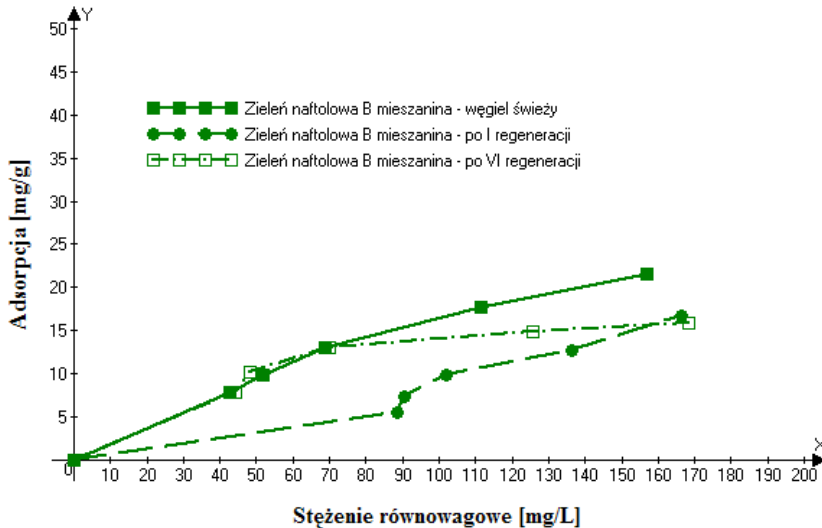


**Rys. 8.** Izotermy sorpcji błękitu metylowego (mieszanka obu barwników) na świeżym węglu, po I i VI regeneracji

**Fig. 8.** Isotherms of methyl blue (mixture of both dyes) on fresh active carbon, after 1<sup>st</sup> and 6<sup>th</sup> regeneration

Natomiast wartość adsorpcji właściwej w przypadku sorpcji zieleni naftolowej B na świeżym węglu aktywnym Wd-extra z mieszaniny obu barwników wyniosła 44 mg/g, jednakże po przeprowadzonych sześciu regeneracjach wartości te uległy zmniejszeniu do 15 mg/g (rys. 9).

Uzyskane wyniki badań modelowych pozwalają na stwierdzenie, iż węgiel aktywny WD-extra wykazuje dobre właściwości sorpcyjne w odniesieniu do badanych układów. Zdolności sorpcyjne węgla aktywnego Wd-extra po regeneracji odczynnikami Fentona są ściśle powiązane z jego utleniającym działaniem na powierzchnię węgla, gdzie następuje modyfikacja grup powierzchniowych węgiel-tlen [5].



**Rys. 9.** Izotermi sorpcji zieleni naftolowej B (mieszanka obu barwników) na świeżym węglu, po I i VI regeneracji

**Fig. 9.** Isotherms of naphthol green B (mixture of both dyes) on fresh active carbon, after 1<sup>st</sup> and 6<sup>th</sup> regeneration

Ponadto zauważono, że niekorzystnym zjawiskiem towarzyszącym regeneracji węgla aktywnego jest duży ubytek węgla, który wyniósł 61,88% (zieleń naftolowa B), 33,21% (błękit metylowy) i 25,89% (mieszanka obu barwników).

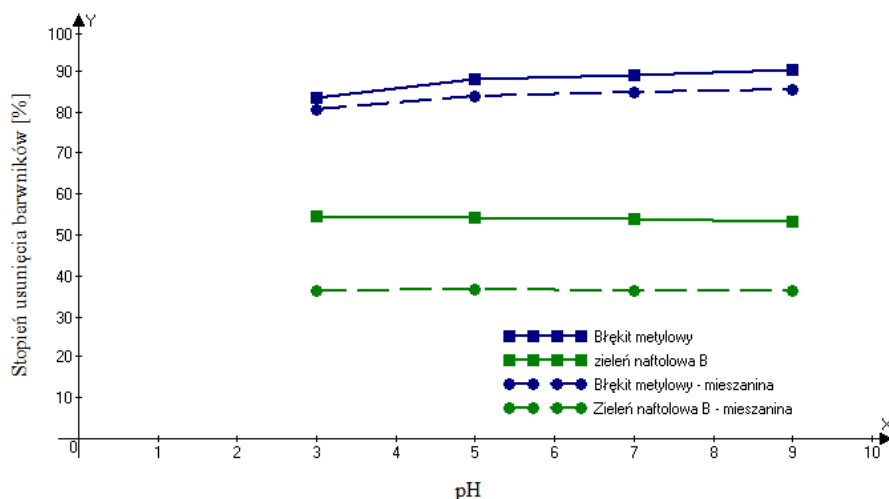
### 3.2. Wpływ pH na adsorpcję barwnika

Z badań Anielak [2], Arvanitoyannisa [3] wynika, iż pH ma wpływ na sorpcję kwaśnych barwników. W związku z powyższym wykonano badania wpływu pH na sorpcję zieleni naftolowej i błękitu metylowego. Uzyskane dane zostały wykorzystane do sporządzenia wykresu stopnia usunięcia barwnika w zależności od wartości pH (rys. 10). Jak zaobserwowano na rysunku 10 pH miało nieznaczny wpływ na sorpcję powyższych barwników.

### 3.3. Stopień usunięcia barwników z roztworów wodnych

Adsorpcję barwnika na węglu aktywnym WD-extra przedstawiono również przy pomocy wykresu zależności procentu usunięcia wybra-

nego barwnika (rys. 11). W przypadku samej zieleni naftolowej B najniższy procent usunięcia był dla węgla świeżego (52%), a najwyższy (86%) po szóstej regeneracji. W przypadku samego błękitu metylowego najniższy procent usunięcia wynosił 34% (po V regeneracji), natomiast najwyższy 90% (węgiel świeży).



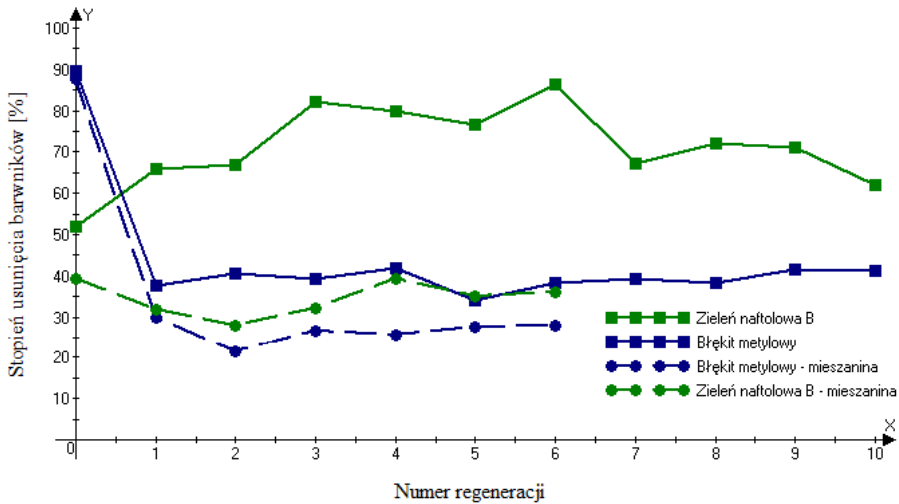
**Rys. 10.** Wpływ pH na sorpcję barwnika na węglu aktywnym  $m_C = 0,5$  g

**Fig. 10.** Effect of pH on dye sorption on active carbon  $m_C = 0.5$  g

Rozpatrując sorpcję zieleni naftolowej B z mieszaniny można zauważyć, że najwyższy procent usunięcia wyniósł 39% (po IV regeneracji), a najniższy 27% (węgiel po II regeneracji).

Natomiast dla sorpcji błękitu metylowego z mieszaniny zaobserwowano, że najwyższy procent usunięcia wyniósł 87% (sorpcja na węglu świeżym), a najniższy 21% (węgiel po II regeneracji).

Ponadto zaobserwowano, że pojedynczy barwnik jest lepiej usuwany z roztworu niż z mieszaniny obu barwników, czego powodem mogą być właściwości barwnika tj. masa molowa i budowa chemiczna. W przypadku mieszaniny objętość porów jest zajmowana przez dwa barwniki, a nie tylko przez jeden.



**Rys. 11.** Stopień usunięcia zieleni naftolowej B, błękitu metylowego i mieszaniny obu barwników dla świeżego i zregenerowanego węgla aktywnego wyrażony w %,  $m_c = 0,5$  g

**Fig. 11.** Removal efficiency of naphthol green B, methyl blue, mixture of both dyes on fresh and regenerated active carbon presented in %,  $m_c = 0.5$  g

### 3.4. Model Freundlicha i Langmuira

W kolejnym etapie badań podjęto próbę dopasowania modelu adsorpcji spełniającego otrzymane doświadczalnie izotermy. Do analizy izoterm adsorpcji zastosowano dwa modele tj. równanie Freundlicha i równanie Langmuira.

Równanie Langmuira jest stosowane do określania wyników adsorpcji opartych na założeniu, 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 [15]:

$$\frac{C}{A} = \frac{1}{a_m \cdot k} + \frac{1}{a_m} \cdot C$$

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:

$$A = k \cdot c^{1/n}$$

gdzie:

$a$  – adsorpcja,

$C$  – stężenie,

$k$  – stała Freundlicha,

$1/n$  – wykładnik Freundlicha,

lub w postaci logarytmicznej:

$$\log a = \log k + \frac{1}{n} \log C$$

Dane eksperymentalne posłużyły do obliczenia współczynników równania Freundlicha i Langmuira dla zieleni naftolowej B, błękitu metylowego i obu barwników znajdujących się w mieszaninie. Otrzymane wartości zostały umieszczone w tab. 3, tab. 4, tab. 5 i tab. 6.

Analizując dane z tab. 3 można zauważyć, że oba modele mogą opisywać dane eksperymentalne, przy czym wartości współczynnika  $r^2$  dla izoterm sorpcji na świeżym węglu wskazują na minimalnie lepsze dopasowanie modelu Freundlicha. W przypadku węgla po regeneracji odczynnikiem Fentona lepsze dopasowanie zauważono dla modelu Langmuira, aczkolwiek różnica między wartościami współczynnika korelacji  $r^2$  jest nieznaczna tj. w przypadku węgla po II regeneracji wynosi 0,038, a węgla po VIII regeneracji 0,008.

Analizując dane z tab. 4. również stwierdzono, że oba modele mogą opisać dane eksperymentu, przy czym wartości współczynnika  $r^2$  dla izoterm sorpcji na świeżym węglu nieznacznie wskazują na lepsze dopasowanie modelu Langmuira (różnica 0,024). Dla węgla po I i X regeneracji lepsze dopasowanie było modelu Freundlicha, gdzie różnica również była nieznaczna. Natomiast pozostałe dane lepiej przedstawiał



model Langmuira, gdzie różnica między współczynnikami korelacji  $r^2$  dochodziła do 0,2.

**Tabela 3.** Współczynniki równania Freundlicha i Langmuira dla adsorpcji zieleni naftolowej B przed i po regeneracji węgla aktywnego  
**Table 3.** Coefficients of Freundlich and Langmuir equations for adsorption of naphthol green B before and after regeneration of active carbon

Węgiel aktywny	Izoterma Freundlicha			Izoterma Langmuira		
	k	n	$r^2$	$a_m$	k	$r^2$
Świeży	5,82	2,70	0,839	62,5	0,014	0,821
Po I regeneracji	20,28	5,55	0,932	62,5	0,095	0,987
Po II regeneracji	29,58	6,67	0,819	83,33	0,063	0,857
Po III regeneracji	23,23	5,55	0,974	62,5	0,33	0,996
Po IV regeneracji	20,51	4,54	0,994	71,43	0,137	0,992
Po V regeneracji	15,42	3,70	0,973	76,92	0,073	0,985
Po VI regeneracji	22,75	4,35	0,992	83,3	0,174	0,996
Po VII regeneracji	17,62	4,76	0,971	58,82	0,125	0,989
Po VIII regeneracji	15,92	3,70	0,982	71,42	0,087	0,974
Po IX regeneracji	17,86	5,00	0,925	55,55	0,211	0,999
Po X regeneracji	16,67	4,76	0,920	55,55	0,118	0,989

**Tabela 4.** Współczynniki równania Freundlicha i Langmuira dla adsorpcji błękitu metylowego przed i po regeneracji węgla aktywnego  
**Table 4.** Coefficients of Freundlich and Langmuir equations for adsorption of methyl blue before and after regeneration of active carbon

Węgiel aktywny	Izoterma Freundlicha			Izoterma Langmuira		
	k	n	$r^2$	$a_m$	k	$r^2$
Świeży	1,07	1,52	0,921	41,67	0,011	0,897
Po I regeneracji	0,40	1,38	0,962	38,46	0,004	0,836
Po II regeneracji	2,08	2,39	0,815	20,83	0,023	0,965
Po III regeneracji	2,79	2,78	0,819	20,41	0,028	0,982
Po IV regeneracji	2,37	2,54	0,780	20,41	0,027	0,964
Po V regeneracji	2,32	2,81	0,769	16,39	0,028	0,969
Po VI regeneracji	2,90	2,98	0,748	17,85	0,034	0,976
Po VII regeneracji	1,76	2,28	0,783	20,00	0,020	0,944
Po VIII regeneracji	1,56	2,13	0,834	22,22	0,017	0,945
Po IX regeneracji	1,20	1,81	0,909	28,57	0,012	0,948
Po X regeneracji	1,16	1,76	0,937	31,25	0,011	0,919

**Tabela 5.** Współczynniki równania Freundlicha i Langmuira dla adsorpcji błękitu metylowego (mieszanka obu barwników) przed i po regeneracji węgla aktywnego

**Table 5.** Coefficients of Freundlich and Langmuir equations for adsorption of naphthol green B (mixture of both dyes) before and after regeneration of active carbon

Węgiel aktywny	Izoterma Freundlicha			Izoterma Langmuira		
	k	n	r <sup>2</sup>	a <sub>m</sub>	k	r <sup>2</sup>
Świeży	0,0002	0,346	0,918	-12,5	-0,011	0,618
Po I regeneracji	2,84	1,93	0,804	16,95	0,015	0,878
Po II regeneracji	5,87	13,16	0,949	9,09	0,132	0,999
Po III regeneracji	3,04	3,96	0,878	13,69	0,029	0,961
Po IV regeneracji	3,09	4,24	0,915	12,19	0,033	0,991
Po V regeneracji	3,23	4,24	0,870	12,82	0,032	0,974
Po VI regeneracji	3,05	3,96	0,870	13,51	0,028	0,965

**Tabela 6.** Współczynniki równania Freundlicha i Langmuira dla adsorpcji błękitu metylowego (mieszanka) na badanym węglu aktywnym

**Table 6.** Coefficients of Freundlich and Langmuir equations for adsorption of methyl blue (mixture of both dyes) before and after regeneration of active carbon

Węgiel aktywny	Izoterma Freundlicha			Izoterma Langmuira		
	k	n	r <sup>2</sup>	a <sub>m</sub>	k	r <sup>2</sup>
Świeży	0,28	1,13	0,911	125,00	0,001	0,137
Po I regeneracji	0,007	0,66	0,910	-20,40	-0,003	0,459
Po II regeneracji	0,20	1,22	0,891	76,92	0,001	0,148
Po III regeneracji	0,48	1,44	0,926	43,48	0,004	0,559
Po IV regeneracji	1,21	3,36	0,921	26,31	0,011	0,961
Po V regeneracji	1,66	2,25	0,870	24,27	0,016	0,945
Po VI regeneracji	1,59	2,18	0,841	22,22	0,015	0,950

Na podstawie wyliczonych współczynników korelacji (tab. 5, tab. 6), stwierdzono, że w przypadku adsorpcji zieleni naftolowej B na węglu świeżym dane eksperymentalne lepiej opisuje model Freundlicha. W tym przypadku różnica między współczynnikami korelacji była wyższa i wyniosła 0,3. Natomiast współczynniki korelacji modelu Langmuira wskazują na lepsze dopasowanie tegoż modelu do otrzymanych danych eksperymentalnych po kolejnych regeneracjach (od I do VI), gdzie wartości

współczynników korelacji po sorpcji czystego barwnika i barwnika z mieszaniny były zbliżone.

W przypadku błękitu metylowego współczynniki korelacji wskazały, iż model Langmuira nieznacznie opisuje lepiej wyniki po regeneracjach IV, V i VI, natomiast model Freundlicha jest lepiej dopasowany do wyników adsorpcji właściwej na węglu świeżym i węglu od I do III regeneracji. W tym przypadku różnica wartości  $r^2$  obu modeli pierwszych etapach była znaczna tj. 0,774 (węgiel świeży), 0,451 (węgiel po I regeneracji), 0,743 (węgiel po II regeneracji).

#### **4. Podsumowanie**

Reasumując opisane wyżej badania modelowe na wybranych barwnikach – zieleni naftolowej B, błękitie metylowym i mieszaninie obu barwników można stwierdzić, iż:

- węgiel aktywny Wd-extra wykazał duże zdolności sorpcyjne,
- zastosowanie odczynnika Fentona do regeneracji pozwoliło na zachowanie zdolności sorpcyjnych węgla aktywnego,
- niekorzystnym zjawiskiem sorpcji na zregenerowanym węglu jest ubytek masy sorbentu,
- sorpcja barwnika na węglu aktywnym nieznacznie zależy od pH roztworu.

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

*Studentka studiów III stopnia Dagmara Adamczyk 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-Degs Y.S. & El-Barghouthi M. I., El-Sheikh A.H., Walker G.M.:** *Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon.* Dyes and Pigments, 77, 16÷23, 2008.
2. **Anielak A.M. i Maluarte D.J.:** *Adsorption of acid dyes on active carbon.* Rocznik Ochrony Środowiska, Tom 4, 527÷543, 25 poz., 2002.
3. **Arvanitoyannisa I., Eleftheriadisa I., Tsatsaroni E.:** *Influence of pH on adsorption of dye-containing effluents with different bentonites.* Chemosphere, 18, 9÷10, 1707÷1711, 1989.
4. **Atkins P.W.:** *Chemia fizyczna.* Wydawnictwo naukowe PWN, 2001.
5. **Bansal R.Ch., Goyal M.:** *Adsorpcja na węglu aktywnym.* Wydawnictwo Naukowo Techniczne, Warszawa 2009.
6. **Bouchemal N., Addoun F.:** *Adsorption of dyes from aqueous solution onto activated carbons prepared from date pits: The effect of adsorbents pore size distribution.* Desalination and Water Treatment, 7, 242÷250, 2009.
7. **Dąbek L., Ozimina E.:** *Utlenianie zanieczyszczeń organicznych zaadsorbowanych na węglach aktywnych.* Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych, 41, 427÷436, 2009.
8. **Dąbek L., Ozimina E.:** *Usuwanie zanieczyszczeń organicznych z roztworów wodnych metodą pogłębionego utleniania.* Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych, 41, 369÷376, 2009.
9. **Dulman V., Cucu-Man S.M.:** *Sorption of some textile dyes by beech wood sawdust.* Journal of Hazardous Materials 162, 1457÷1464, 2009.
10. **Ignatowicz-Owsieniuk K.:** *Zastosowanie metod biologiczno-fizycznych do usuwania zanieczyszczeń pestycydowych z wody.* Rocznik Ochrony Środowiska, Tom 4, 229÷240, 7 poz. 2002.
11. **Iqbal M.J., Ashiq M.N.:** *Adsorption of dyes from aqueous solutions on activated charcoal.* Journal of Hazardous Materials, B139, 57÷66, 2007.
12. **Lach J., Ociepa E.:** *Wykorzystywanie węgla aktywnych do sorpcji miedzi z roztworów wodnych.* Proceedings of ECOpole, No.1, Vol. 2, 2008.
13. **Lillie R.D.:** *Conn's Biological Stains.* Williams & Wilkins, Baltimore, MD., U.S.A. 2010.
14. **Majewska-Nowak K.:** *Usuwanie barwników ze ścieków przemysłowych.* Wydawnictwo PZITS Nr 488/4 (30), Wrocław 17÷22 grudzień 1986.
15. **Paderewski M.L.:** *Procesy adsorpcyjne w inżynierii chemicznej.* Wydawnictwo Naukowo-Techniczne. Warszawa 1999.
16. **Pereira M.F.R., Soares S.F., Orfao J.J.M., Figueiredo J.L.:** *Adsorption of dyes on activated carbons: influence of surface chemical groups.* Carbon 41, 811÷821. 2003.

17. Wang S., Zhu H. Z.: *Effects of acidic treatment of activated carbons on dye adsorption*. *Dyes and Pigments*, 75, 06÷314, 2007.

## **Dyes Adsorption on Fresh and Regenerated Active Carbon WD-extra**

### **Abstract**

Activated carbons are used for adsorption removal of colour, smell and taste, and other organic and inorganic contaminants from drinking water, as well as treatment of industrial wastewater (chemical industry, food, dying, pharmaceutical), to purify the air and in medicine to remove toxins and poisons and blood treatment. The effectiveness of adsorption of individual organic substances from aqueous solutions on active carbons depend on the molecular weight of the substance adsorbed, the solubility of the substance adsorbed, the polarity of the substance adsorbed, the type of functional groups in the adsorbed substance and on the surface of activated carbon.

The aim of work was to estimate sorptive capacity of activated carbon in the removal of dyes, which are contaminants from textile wastewaters. Two dyes, methyle blue(C.I. 42780) and naphthol green B (C.I. 10020) were selected for studies, and activated carbon WD-extra, fresh and regenerated was selected as adsorbent. Used WD-extra carbon was regenerated with application of Fenton reagent. The sorption of clean naphthol green B (400 mg/L), clean methyl blue (200 mg/L) and mixture of both dyes (200 mg/L each) were conducted. The experimental data adsorption isotherms were defined and adsorption theoretical model such as Freundlich or Langmuir, was selected.

Results of research allow to state that:

- WD-extra carbon show big sorptional abilities,
- application of Fentona reagent for regeneration allowe to maintain sorptional abilities of activated carbon,
- unfavourable phenomenon during sorption on regenerated carbon sorbent is its weight loss,
- sorption of dye on activated carbon slightly depends on pH of solution.

The experimental data shows that activated carbon can be used for the sorption of dyes from textile wastewater. However, model tests need to be verified on real wastewater samples.

