

Ewa OKONIEWSKA

Politechnika Częstochowska, Wydział Infrastruktury i Środowiska
Instytut Inżynierii Środowiska
ul. Brzeźnicka 60a, 42-200 Częstochowa
e-mail: eokoniewska@is.pcz.czyst.pl

Usuwanie barwnika pąsu kwasowego 4R z roztworów wodnych na węglach aktywnych

Removal of the Dye of Acid Bright Red 4R from Water Solutions on Activated Carbons

Dyes are compounds widely applied in the different branches of industry, such as: paint, textile, cosmetic, paper, leather, food and other industries. Presence of dyes in water, even in ultralow concentrations, can negatively influence life of organisms in this environment. There are many methods of dye removal: chemical oxidization, coagulation, membrane processes, ionic exchange and also process of adsorption. It is possible to increase the capacity of sorption considering removed dyes through corresponding physical or chemical modification of adsorbents. The aim of the presented work was determination of dye (Acid Red 18) removal efficiency from water solutions by the method of adsorption with the use of active coals. Initial WG-12 carbon and carbons specially modified with use of CO₂, H₂O and air were used in the research. Modifications with use of the three first factors were conducted in circulating stove at temperatures of 400 and 800°C, but active carbons were also treated with 20 and 30% hydrogen peroxide solution. The conducted research on the sorption of Acid Red 18 has shown that better effects (greater sorption capacities) were obtained in case of activated carbons modified at temperature of 800°C, slightly worse ones were got at temperature 400°C, and the smallest for initial carbons. Similar results were obtained for carbon modified with H₂O₂ solutions. It is possible to put carbons modified in this way in following order: WG-12 (H₂O₂ 20%) > WG-12 (H₂O₂ 30%) > WG-12 initial.

Keywords: dyes, adsorption, activated carbon

Wstęp

W ostatnich latach gwałtownie wzrosła świadomość społeczeństwa o potrzebie oczyszczania ścieków i uzdatniania wód, co spowodowało wprowadzenie surowych norm jakościowych dotyczących wody dostarczanej na cele bytowo-gospodarcze oraz odprowadzanej do odbiorników po procesie oczyszczania. W zależności od zanieczyszczeń znajdujących się w roztworze stosuje się wiele układów, w których zastosowanie znalazły procesy koagulacji, strącania, sedymentacji czy filtracji. Niestety, ze względu na złożony skład niektórych związków zawartych w ściekach procesy te mogą nie gwarantować optymalnego stopnia oczyszczenia roztworu. Aby zagwarantować odpowiednią jakość, alternatywą może być zastosowanie

procesu adsorpcji na węglach aktywnych, które znalazły zastosowanie, np. w procesach uzdatniania wody [1, 2].

Środowiskami szczególnie narażonymi na działanie barwników są cieki oraz zbiorniki wodne. Już niewielkie stężenie barwników powoduje zauważalną zmianę barwy roztworu wodnego. Wysoki stopień zabarwienia wody dyskwalifikuje ją jako użyteczną dla celów bytowo-gospodarczych oraz przemysłowych. Zawartość związków barwnych w wodzie powoduje zmniejszoną ilość dostarczanego światła do głębszych warstw, co negatywnie odbija się na procesie fotosyntezy roślin. Innym negatywnym czynnikiem jest toksyczność niektórych barwników - ich zawartość w wodzie powoduje śmierć glonów, choroby ryb, zmianę zabarwienia ich mięsa oraz w niektórych przypadkach śmierć. Wiele barwników działa bakterio- statycznie oraz bakteriobójczo [3].

Barwniki to związki, które podczas kontaktu z różnymi substancjami, materiałami łączą się z nimi trwale, nadając barwę. Obecnie używa się ponad 100 000 barwników handlowych. Ich roczna produkcja szacowana jest na ponad 7×10^5 Mg, a około 10÷15% ilości użytych barwników przedostaje się do środowiska wodnego jako zanieczyszczenia [4-6].

Proces barwienia może opierać się na:

- powinowactwie barwników do związków ulegających zabarwieniu,
- zdolności barwników do ulegania rozpuszczeniu w substancjach barwionych,
- procesie mechanicznego rozpuszczania barwników,
- przyklejaniu się barwników do powierzchni materiałów ulegających zabarwieniu [7].

Z powodu swojej złożonej budowy barwniki dostarczają wielu problemów w procesie ich degradacji. Wykazują odporność na czynniki fizykochemiczne (np. promieniowanie świetlne). Ze względu na niedoskonałość niektórych procesów barwienia duża część barwników (nawet do 50%) dostaje się do ścieków poprodukcyjnych. Już niska zawartość barwników w wodach powoduje wystąpienie zabarwienia, a także obniża stopień przenikania światła (proces niekorzystny dla rozwoju organizmów autotroficznych). Negatywnymi cechami barwników są ograniczenie procesu dyfuzji tlenu w środowiskach wodnych oraz właściwości rakotwórcze dla człowieka [1].

Barwniki znalazły zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu - w zakładach papierniczych, włókienniczych, przemysłu skórzanego, przemysłu spożywczego, w zakładach produkujących tworzywa sztuczne, w zakładach wytwarzających żywność, w zakładach petrochemicznych, zakładach kosmetycznych, w zakładach przemysłu gumowego, zakładach przemysłu tekstylnego, zakładach fotograficznych.

Najczęściej stosowanymi metodami oczyszczania ścieków barwnych są: metody biologiczne, ultrafiltracja i odwrócona osmoza, strącanie/koagulacja, utlenianie, redukcja, ekstrakcja i adsorpcja. Ta ostatnia metoda wydaje się najbardziej efektywna ze względu na wysoką wydajność dostępnych na rynku adsorbentów, głównie węgla aktywnych. Ponadto za pomocą rozmaitych modyfikacji węgla aktywnych można dodatkowo podnieść ich właściwości sorpcyjne [8-12].

Celem pracy było określenie efektywności usuwania barwnika (paś kwasowy) z roztworów wodnych metodą adsorpcji z użyciem węgla aktywnych. W badaniach wykorzystano węgle wyjściowe oraz specjalnie modyfikowane przy użyciu CO₂, H₂O, powietrza oraz H₂O₂.

1. Metodyka badań

1.1. Charakterystyka węgla aktywnych użytych do badań

W badaniach laboratoryjnych wykorzystano węgiel aktywny WG-12 wyprodukowany przez polską firmę GRYFSKAND w Hajnówce.

W tabeli 1 przedstawiono wybrane wskaźniki techniczne węgla aktywnego użytego do badań, podane przez ich producenta.

Tabela 1. Fizykochemiczne właściwości węgla aktywnego WG-12

Table 1. Physicochemical properties of activated carbon WG-12

Parametr	WG-12
Powierzchnia właściwa, m ² /g	1005
Masa nasypowa, g/dm ³	420
Nasiąkliwość wodna, cm ³ /g	0,82
Wytrzymałość mechaniczna, %	98
Liczba metylenowa, cm ³	30
pH wyciągu wodnego	10,1
Zawartość popiołu, %	11,00
Adsorpcja jodu, mg/g	1050
Współczynnik jednorodności uziarnienia d ₆₀ /d ₁₀	1,20

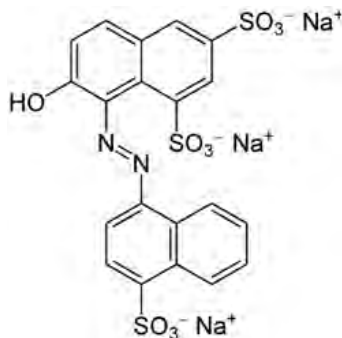
Przed przystąpieniem do badań przeprowadzono zabieg odpopielania technicznych węgla aktywnych. Odpopielanie węgla przeprowadzono, aby wyeliminować wpływ alkalicznych wyciągów wodnych węgla aktywnych na podwyższenie odczynów badanych roztworów. W tym celu węgle aktywne przepłukiwano 10% roztworem kwasu solnego, a następnie wodą destylowaną. Po zabiegu odpopielania węgle aktywne suszono w temperaturze 140°C do uzyskania stałej masy.

W badaniach wykorzystano także węgle modyfikowane w temperaturze 400 i 800°C przy udziale CO₂, H₂O i powietrza [13] oraz 20 i 30% roztworem H₂O₂.

1.2. Charakterystyka barwnika użytego w badaniach

Do badań wykorzystano barwnik anionowy pochodzący z zakładu „Boruta-Zachem Kolor” w Zgierzu o nazwie paś kwasowy 4R. Barwnik ten nazywany jest

również czerwieńią koszenilową, pąsem 4R, Acid Red 18, jasnym szkarłatem oraz E124. To syntetyczny barwnik azowy o wzorze sumarycznym $C_{20}H_{11}N_2Na_3O_{10}S_3$, o wzorze strukturalnym przedstawionym na rysunku 1.



Rys. 1. Budowa chemiczna cząsteczki barwnika

Fig. 1. The chemical structure of the dye molecules

Masa molowa tego barwnika wynosi 604,47 g/mol. Pąs kwasowy 4R ma barwę jasnoczerwoną. Charakteryzuje go bardzo dobra rozpuszczalność w wodzie oraz mała odporność na promienie słoneczne. Najczęściej można go spotkać w formie granulek lub sproszkowanej. Stosowany jest w przemyśle spożywczym do barwienia kolorowych napoi, cukierków, lizaków, lodów, galaretek, dżemów, zup pomidorowych. Dopuszczalne jego dzienne spożycie wynosi 4 mg/kg ciała. Jego użycie jest zakazane w Stanach Zjednoczonych, Norwegii oraz Finlandii. Ze względu na fakt, iż barwnik ten należy do grupy barwników azowych, nie powinni go spożywać astmatycy. Może powodować katar sienny.

Barwnik ten ma także zastosowanie w przemyśle włókienniczym (barwienie włókien proteinowych - wełna, jedwab naturalny), do barwienia drewna, skóry oraz środków chemii gospodarczej.

1.3. Sposób prowadzenia badań

Sorpcja barwnika pąs kwasowy 4R była prowadzona w warunkach statycznych na wytypowanych węglach aktywnych dla roztworów zawierających wybrane barwniki o stężeniach początkowych wynoszących 100, 200, 400, 600, 800 i 1000 mg/dm³.

Do kolb miarowych o pojemności 250 ml dodawano każdorazowo po 125 cm³ roztworów zawierających badany barwnik o różnym stężeniu początkowym. Następnie do kolb dodawano po 0,5 g węgla aktywnego, odważanego na wadze analitycznej RADWAG WWA 100/C/2.

Tak przygotowane próbki wytrząsano mechanicznie przez 10 godzin na wytrząsarce ELPIN TYP 358A z prędkością 160 obr/min i odstawiano na dalsze 14 godzin celem ustalania równowagi sorpcji. Po upływie 24 godzin oznaczano stężenia

równowagowe. Czas ustalania się równowagi sorpcji ustalono na podstawie wcześniejszych badań laboratoryjnych.

Pomiarów absorbancji dokonywano przy użyciu spektrofotometru Helios λ przy długości fali $\lambda = 520 \text{ nm}$ [14].

Stężenia końcowe barwnika obliczano, korzystając z wykonanej wcześniej krzywej wzorcowej.

Pojemność sorpcyjną węgla aktywnych obliczano na podstawie wzoru (1) z wykorzystaniem wyników pomiarów laboratoryjnych:

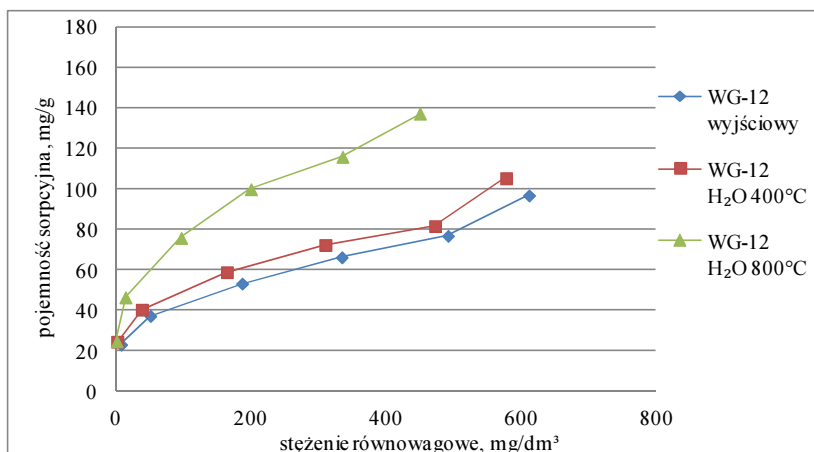
$$q = \frac{(C_0 - C_k) \cdot V}{m} \quad (1)$$

gdzie: q - pojemność sorpcyjna węgla aktywnego w warunkach statycznych, mg/g; C_0 - stężenie początkowe, mg/dm³; C_k - stężenie równowagowe, mg/dm³; V - objętość roztworu, dm³; m - masa węgla aktywnego, g.

2. Wyniki badań i dyskusja

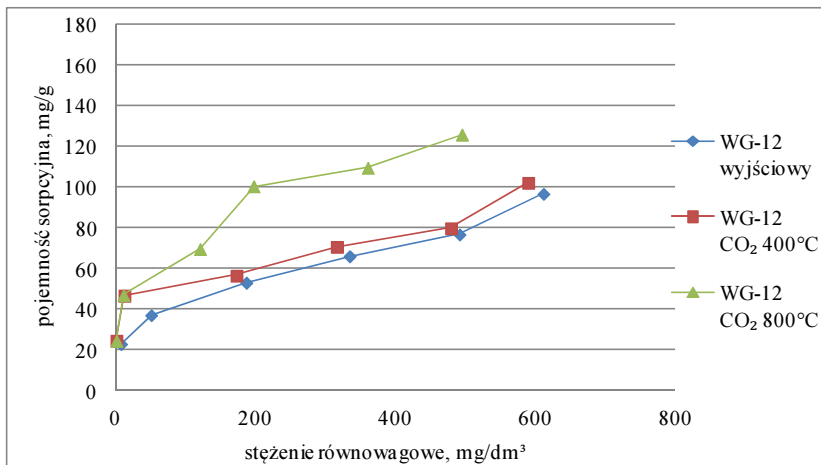
2.1. Ocena sorpcji pąsu kwasowego na węglach aktywnych

Na rysunkach 2-5 przedstawiono izotermy sorpcji pąsu kwasowego na węglu WG-12 przed i po modyfikacji.



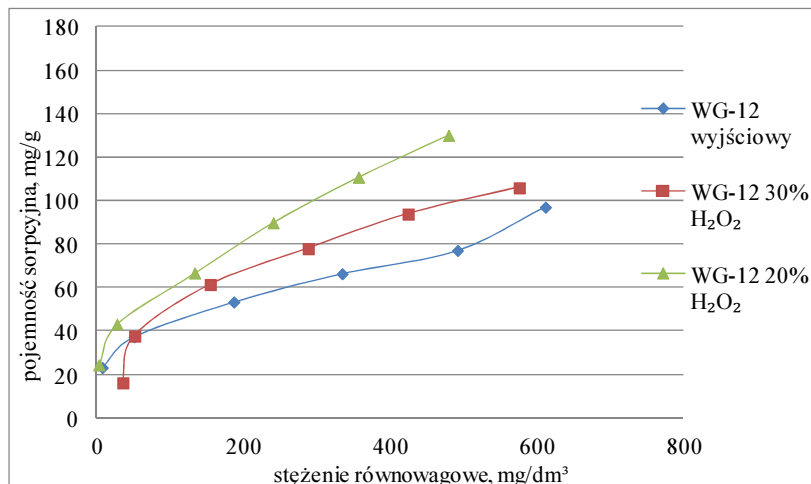
Rys. 2. Izotermy sorpcji pąsu kwasowego na węglu WG-12 modyfikowanym H₂O w temperaturze 400 i 800°C

Fig. 2. The sorption isotherms of Acid Bright Red 4R on WG-12 carbon modified with H₂O at 400 and 800°C



Rys. 3. Izotermy sorpcji pasu kwasowego na węglu WG-12 modyfikowanym CO₂ w temperaturze 400 i 800°C

Fig. 3. The sorption isotherms of Acid Bright Red 4R on WG-12 carbon modified with CO₂ at temperature 400 and of 800°C

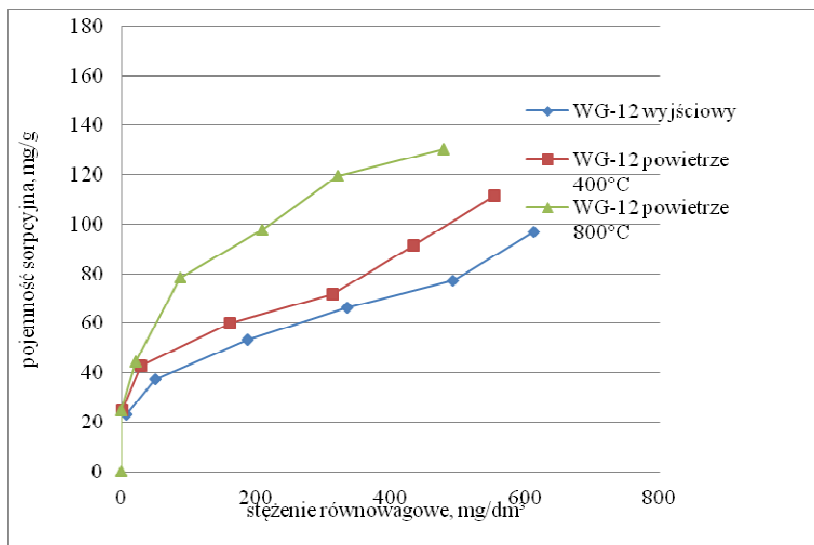


Rys. 4. Izotermy sorpcji pasu kwasowego na węglu WG-12 modyfikowanym H₂O₂ o różnych stężeniach

Fig. 4. The sorption isotherms of Acid Bright Red 4R on WG-12 carbon modified with H₂O₂ in various concentrations

Przeprowadzone badania wykazały, że sorpcja pasu kwasowego w porównaniu do węgla wyjściowego przebiega lepiej we wszystkich przypadkach modyfikacji węgla aktywnych. Największe pojemności sorpcyjne uzyskano dla węgla modyfikowanego parą wodną w temperaturze 800°C. Dla stężenia początkowego pasu kwasowego równego 1000 mg/dm³ uzyskano wówczas pojemność sorpcyjną wy-

noszącą 140 mg/g. Najmniejsze pojemności sorpcyjne otrzymano (porównując węgle modyfikowane) dla węgla utlenianego powietrzem, choć i tak pojemność ta jest większa niż dla węgla świeżego. Sorpcja pąsu kwasowego prowadzona na węglach modyfikowanych w temperaturze 400°C jest bardzo zbliżona do sorpcji na węglu technicznym. Dość wysokie pojemności sorpcyjne uzyskano także dla węgla modyfikowanych roztworami H₂O₂.



Rys. 5. Izotermę sorpcji pąsu kwasowego na węglu WG-12 modyfikowanym powietrzem w temperaturze 400 i 800°C

Fig. 5. The sorption isotherms of Acid Bright Red 4R on WG-12 carbon modified with air at temperature 400 and 800°C

2.2. Współczynniki izotermę Freundlicha

Analizę uzyskanych wyników badań oparto na teorii Freundlicha. Efektywność adsorpcji pąsu kwasowego na badanych węglach aktywnych obliczano na podstawie równania 2.

Równanie Freundlicha ma postać:

$$q = K_f \cdot C^n \quad (2)$$

gdzie: q - ładunek zasorbowany w fazie stałej w warunkach równowagi, mg/g; C - końcowe stężenie adsorbentu w roztworze (w stanie równowagi), mg/dm³; K_f , n - stałe empiryczne charakterystyczne dla danego sorbentu.

Dane eksperymentalne posłużyły do obliczenia współczynników równania Freundlicha dla pąsu kwasowego 4R.

Izotermy sorpcji pąsu kwasowego na badanych węglach aktywnych i ich modyfikacjach opisano równaniami. Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. **Współczynniki izoterm Freundlicha dla pąsu kwasowego 4R**

Table 2. **The Freundlich isotherm equation parameters for Acid Bright Red 4R**

Rodzaj węgla	Izoterma Freundlicha		
	n	K_f mg/g	R^2
WG-12 wyjściowy	0,31	11,68	0,973
WG-12 H ₂ O 400°C	0,24	13,45	0,949
WG-12 H ₂ O 800°C	0,28	22,74	0,993
WG-12 CO ₂ 400°C	0,19	25,00	0,928
WG-12 CO ₂ 800°C	0,26	23,62	0,979
WG-12 400°C powietrze	0,23	21,67	0,941
WG-12 800°C powietrze	0,27	22,35	0,977
WG-12 20% H ₂ O ₂	0,32	16,08	0,976
WG-12 30% H ₂ O ₂	0,59	22,79	0,902

Równania te charakteryzowały się wysokimi współczynnikami korelacji R^2 z uzyskanymi danymi doświadczalnymi.

Podsumowanie

Przeprowadzone badania nad usuwaniem barwnika anionowego z roztworów wodnych na węglach aktywnych potwierdziły dużą skuteczność. Wyniki badań prezentowane w tej pracy wskazują, że efektywność usuwania barwnika można zwiększyć, stosując różne modyfikacje węgla aktywnych. Wszystkie zastosowane w badaniach metody modyfikacji węgla mają pozytywny wpływ na wielkość adsorpcji barwnika anionowego. Spośród wielu sposobów modyfikacji najkorzystniejsza ze względu na pąs kwasowy 4R jest modyfikacja w temperaturze 800°C przy użyciu pary wodnej. Nieco mniejsze pojemności sorpcyjne uzyskano dla węgla modyfikowanego 20% roztworem nadtlenu wodoru i powietrzem w temperaturze 800°C. Modyfikacja węgla w temperaturze 400°C prowadzi do uzyskania sorbentów węglowych o większej liczbie ugrupowań kwasowych znajdujących się na powierzchni węgla. W przypadku modyfikacji węgla w wyższej temperaturze, np. 800°C, będą tworzyły się zasadowe grupy funkcyjne. W przypadku węgla modyfikowanych w temperaturze 400°C i 30% roztworem H₂O₂ uzyskano bardzo zbliżone do siebie wielkości pojemności sorpcyjnych, które wynoszą np. około 100 mg/g dla stężenia początkowego wynoszącego 1000 mg/dm³ barwnika.

Podziękowania

Praca została przygotowana w ramach badań statutowych BS-PB-401-301-12.

Literatura

- [1] Anielak A., Chemiczne i fizykochemiczne oczyszczanie ścieków, Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Koszalińskiej, Koszalin 1998.
- [2] Nawrocki J., Biłozor S., Uzdatnianie wody. Procesy chemiczne i biologiczne, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, Poznań 2000.
- [3] Filipkowska U., Janczukowicz W., Rodziewicz J., Jopp E., Efektywność adsorpcji barwników zasadowych na bentonicie, Inżynieria Ekologiczna 2011, 24, 243-253.
- [4] Shen D., Fan J., Zhou W., Gao B., Yue Q., Kang Q., Adsorption kinetics and isotherm of anionic dyes onto organo-bentonite from single and multisolute systems, J. Hazard. Mater. 2009, 172, 99-107.
- [5] Clarke E.A., Anliker R., [In:] The handbook of Environmental Chemistry, vol. 3A, ed. O. Hutzing, Springer-Verlag, Berlin 1980.
- [6] Demirbas A., Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: A review, J. Hazard. Mater. 2009, 167, 1-9.
- [7] Strzelecka-Sęk B., Zimnicki J., Barwniki nie tylko do włókien, Chemik 2001, 5, 120-123.
- [8] Al-Ghouthi M.A., Khraisheh M.A.M., Allen S.J., Ahmad M.N., The removal of dyes from textile wastewater: a study of the physical characteristics and adsorption mechanism of diatomaceous earth, J. Environ. Manage. 2003, 69, 229-238.
- [9] Dąbek L., Ozimina E., Picheta-Oleś A., Wpływ właściwości węgla aktywnych na szybkość usuwania wybranych barwników z roztworów w obecności nadtlenu wodoru, Rocznik Ochrona Środowiska 2011, 13, 1023-1042.
- [10] Djilani Ch., Zaghoudi R., Djazi F., Bouchekima B., Lallam A., Modarressi A., Rogalski M., Adsorption of dyes on activated carbon prepared from apricot and commercial activated carbon, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 2015, 53, 112-121.
- [11] Faisal A., Wan Mohd A.W.D., Mohd A.A., Rosinah R., Cocoa (Theobroma cacao) shell-based activated carbon by CO₂ activation in removing of cationic dye from aqueous solution: kinetics and equilibrium studies, Chemical Engineering Research and Design 2012, 90, 1480-1490.
- [12] Yao Y., Wang L., Zhu S., Huang Z., Mao Y., Lu W., Chen W., Efficient removal of dyes using heterogeneous Fenton catalysts based on activated carbon fibers with enhanced activity, Chemical Engineering Science 2013, 101, 424-431.
- [13] Lach J., Wpływ sposobu modyfikacji węgla aktywnych na adsorpcję metali ciężkich, seria Monografie Nr 197, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2011.
- [14] Kyzioł-Komosińska J., Rosik-Dulewska C., Dzieniszewska A., Pająk M., Wykorzystanie kompostu jako biosorbentu w usuwaniu barwników kwasowych ze ścieków przemysłu włókienniczego, Archives of Environmental Protection 2011, 37, 4, 3-14.

Streszczenie

Barwniki są związkami szeroko stosowanymi w różnych gałęziach przemysłu, takich jak: przemysł farbiarski, tekstylny, kosmetyczny, papierniczy, skórzany, spożywczy itp. Obecność barwników w wodzie, nawet w bardzo niskich stężeniach, może negatywnie wpływać na życie organizmów w tym środowisku. Istnieje wiele metod usuwania barwników - utlenianie chemiczne, koagulacja, procesy membranowe, wymiana jonowa, a także proces adsorpcji. Aby zwiększyć pojemność sorpcyjną węgla aktywnych ze względu na usuwane barwniki,

można tego dokonać poprzez odpowiednią modyfikację tych adsorbentów. Celem prezentowanej pracy było określenie efektywności usuwania barwnika (pąs kwasowy 4R) z roztworów wodnych metodą adsorpcji z użyciem węgla aktywnych. W badaniach wykorzystano węgiel wyjściowy WG-12 oraz węgle specjalnie modyfikowane przy użyciu CO_2 , H_2O oraz powietrza. Modyfikacje przy użyciu trzech pierwszych czynników prowadzono w piecu obrotowym w temperaturze 400 i 800°C, natomiast węgle aktywne traktowano także 20 i 30% roztworem nadtlenu wodoru. Przeprowadzone badania sorpcji pąsu kwasowego 4R wykazały, że lepsze efekty (większe pojemności sorpcyjne) uzyskano w przypadku węgla aktywnych modyfikowanych w temperaturze 800°C, nieco mniejsze w temperaturze 400°C, najmniejsze dla węgla wyjściowych. Podobne wyniki otrzymano dla węgla modyfikowanych roztworami H_2O_2 . Węgle modyfikowane w ten sposób można uszeregować następująco: WG-12(20% H_2O_2) > WG-12(30% H_2O_2) > WG-12 wyjściowy.

Słowa kluczowe: barwniki, adsorpcja, węgiel aktywny