

# THE APPLICATION OF SELECTED ACTIVATED CARBONS TO DYE WASTEWATER TREATMENT

## Abstract

*In the presented study I have undertaken the research concerning the efficiency of dye removal which is crystal violet (the dye used for fabric dyeing and production of printing paste) from water solution with the use of activated carbons. In the research I have used fresh commercial active carbons WDex and WG-12. These carbons differ in their porous structure parameters ( $S$ ,  $V$ , iodine, methylene and detergent values) as well as chemical properties of the surface (surface acidity, ability to dechlorine). It has been found that having the initial dye concentration 20 mg/L in the presence of activated carbons, the process of solution decolourisation takes place. Sorption capacity of activated carbon WDex equals 35 mg/g and in case of WG-12 – 12 mg/g. The sorption process of examined activated carbons is better described by Langmuir isotherm.*

**Keywords:** activated carbon, dye wastewater, sorption, crystal violet

## 1. Introduction

Activated carbon is obtained by carbonization and activation of raw materials such as charcoal, lignite, semi-coke, coke, peat, wood, lignin, fruit seeds, nuts shells, organic polymers, industrial waste (rubber, rubber Bakelite or overburden).

The materials named above are subjected to carbonization i.e. pyrolysis of source material. As a result a carbonized product with a disordered structure is obtained. This disordered structure leads to formation of slots, which transform into pores. These pores are filled with the tarry matter or the products of decomposition (or at least blocked partially by disorganized carbon). The obtained product has a low absorption activity, with the surface area of several  $\text{m}^2/\text{g}$ . In the next stage, the carbonized product is further developed and enhanced during the activation process. It converts the carbonized raw material into a form that contains the greatest possible number of randomly distributed pores of various sizes and shapes, giving rise to an extended surface area of the product. The activation process is usually carried out in an air,  $\text{CO}_2$ , or water vapour in the temperature ranges from  $800^\circ$  to  $900^\circ\text{C}$ . Finally, the activated carbon with specific physicochemical properties is obtained [1].

Activated carbons have a developed porous structure and the resulting high area surface with

specific chemical properties. That makes it suitable for purification purposes. They are used for purification of gas (purification of tail gases, removal of volatile organic compounds, Hg,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ , polychlorinated biphenyl dioxin, separation of gas mixtures), water and sewage (drinking water treatment, preparation of process water, preparation of medicated baths, purification of groundwater, industrial waste water, landfills leachate) and other (purification of substrates and products in the sugar industry, food industry, pharmaceutical industry, cosmetic industry, chemical industry and acquisition of high grade purity substances). Activated carbons are also used as catalyst carriers in heterogeneous reactions in gas and liquid phases [2, 3].

As mentioned above, one of the important applications of activated carbons is water waste treatment, particularly industrial waste treatment. Due to diversified, industry type-dependent sewage composition and different technologies used, industrial wastewater treatment is a complex process. As such it has been a subject of numerous research projects [1, 5, 6, 7]. An example of industrial wastewater is that of textile and paint and dye industries. It contains dyes (more than 100 000 industrial dyes with an estimated output of  $7 \times 10^5 - 1 \times 10^6$  ton a year [8]), mineral and silicon oils, polycyclic aromatic

hydrocarbons, pesticides, detergents, inorganic acids, strong oxidants used as bleaching substances, glues and alkalis. Their characteristic feature is toxicity to water organisms; they also delay self-purification processes by decreasing the light permeability in the water environment. Typical feature of such wastewater is the presence of hard-biodegradable compounds and their high loading. Depending on the dye class, COD (Chemical Oxygen Demand) of exhausted dyes baths reaches the value between 1000 and 15 000 mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup> [9]. High requirements related to wastewater discharge into the municipal sewer facilities [9], groundwater and ground [10] reveal inefficiency of traditional purification methods. Therefore it seems necessary to search for more effective solutions, for instance the sorption process [1, 4]. Well developed porous structure and large number of pores (micro, mezo- and macro pores) of activated carbons, as well as chemical properties of surface facilitate the dyes retention on the surface of activated carbons. The combination of sorption and traditional processes of waste water treatment makes it possible to remove diluted organic impurities. That produces colour and smell, contribute to reducing the concentration of by-products of oxidation and disinfection, and to removing substances which pose direct threat to human health [11].

This paper presents the investigation in efficiency of eliminating crystal violet from a water solution by means of activated carbons. Crystal violet, i.e., hexamethyl-p-rosaniline hydro-chlorine belongs to triphenylmethane dyes called aniline dyes. It is used for fabric dyeing and production of paper products and printing paste. The dye is listed as harmful and dangerous to the environment. For that reason it has to be removed from the wastewater.

Assessment of sorption capacity is one of the stages of research on wastewater treatment in the presence of activated carbons and use of advanced oxidation processes (AOP).

## 2. Experimental part

The research was focused on WD<sub>ex</sub> and WG-12 activated carbons, commercially used as sorbents.

### 2.1. Characteristics of investigated activated carbons

The porous structure was determined on basis of low temperature absorption of nitrogen (77 K). Absorption and desorption isotherm was determined by the volumetric method with Sorptomatic 1900

and ASAP 2010 Micromeritics apparatus. Moreover, for the investigated carbons the following factors, qualities and properties were determined: the porous structure, the dechlorination capacity (determined according to DIN 19603), iodine adsorption number (determined according to PN-83/C-97555.04), the ash content (determined according to PN-82/C-97555.08), the methylene number (determined according to PN-82/C97555.03), and detergent number (according to PN-84/C-97555.07).

Acidic-basic character of surface (the total content of acidic groups was determined by titration with 0.01M solution of HCl against the unreacted 0.01 M NaOH, which had been used for flooding the tested samples of carbons. The total content of basic groups was determined by titration with 0.01 M solution of NaOH against the unreacted 0.01 M HCl, which had been used for flooding the tested samples of carbons) and the content of soluble substances (according to PN-88/C-97555.11) were determined. The results are presented in Table 1.

**Table 1.** Physicochemical characteristics of investigated activated carbons

Activated carbon	Parameter						S [m <sup>2</sup> /g]	Vp [cm <sup>3</sup> /g]	
	Dechlorination capacity [cm]	Ferrum content [mg/g]	Methylene numbers [cm <sup>3</sup> ]	Iodine adsorption numbers [mg/g]	Detergent number [mg/g]	Ash content [%]			Water-soluble substances [%]
WD <sub>ex</sub>	5	0.5	36	990	20.62	20.64	1.07	1050	0.95
WG-12	6	0.44	32	1230	32	8.85	2.48	980	0.89

### 2.2. Crystal violet sorption on investigated activated carbons

#### a) Sorption kinetics.

In 500 cm<sup>3</sup> conical flasks 0.5 g of each of the activated carbons WD<sub>ex</sub> and WG-12 were weighed out. The weighed samples were flooded with 400 cm<sup>3</sup> of crystal violet solution of concentration of about 20 g/dm<sup>3</sup> and shook for 12 hours. In solutions from above the activated carbons, the concentration of crystal violet was determined at hourly intervals.

#### b) Sorption isotherms

0.1; 0.2; 0.5; 1.0; and 1.5 g of each of tested

activated carbons, WD<sub>ex</sub> and WG-12 were weighed out in 500 cm<sup>3</sup> conical flasks and flooded with crystal violet solution of concentration of about 20 mg/dm<sup>3</sup> and shook for 12 hours.

The concentration of crystal violet was determined by the use of UV/VIS Marcel Media spectrophotometer at the wave length  $\lambda = 590$  nm.

### 3. Analysis of the results

The assessment of physicochemical properties of chosen activated carbons determined by FIBDM (F – phenol, I – iodine, B – methylene blue, D – sodium lauryl sulphate, M – molasses) indicator was done in the first stage. This indicator expresses the relative adsorption capacity of investigated activated carbons in terms to five index substances. Those substances represent different groups of impurities occurring in waters, which vary in terms of chemical character, structure, and molecule size. The following substances are used as indicators: F – phenol (a simple ring, dimension 0.5 nm), J – iodine (a spherical molecule, diameter 1 nm), B – methylene blue (complex ring, length 1.5 nm), D – sodium lauryl sulphate (length chain 1.9 nm) and M – molasses (mixture of chain and ring molecules, about 2.8 nm average size) are used as indicators. The FIBDM indicator has a form of five-digit number, each of them in a conventional scale from 0 to 9, (the higher number, the better carbon), indicates the activated carbon class in terms of its adsorption capacity in relation to the standard substance [11].

Data presented in Table 1 show that among the investigated activated carbons: WD<sub>ex</sub> and WG-12, WD<sub>ex</sub> is characterized by the bigger area surface and higher total volume of pores. The parameters for WD<sub>ex</sub> are 1050 m<sup>2</sup>/g and 0.95 cm<sup>3</sup>/g respectively. This carbon has also the higher value of methylene number (36 cm<sup>3</sup>). This clearly confirms its good sorption capacity. WG-12 carbon has lower area surface, 980 cm<sup>3</sup>/g and the volume of pores, 0.89 cm<sup>3</sup>/g, which together with other parameters, indicates its weaker sorption capacity.

The established sorption kinetics shows that contact-time of activated carbon-crystal violet lasts 12 hours. The investigated carbons were used as sorbents of crystal violet from water solution. The sorption isotherms presented in Figure 1 prove that WD<sub>ex</sub> has a better sorption capacity (35 mg/g) and the highest surface acidity of 0.98 mval/g. This means that factors which foster crystal violet sorption include not only the surface area and availability of

pores (which is indicated by the methylene number (36 cm<sup>3</sup>) and the detergent number (21 mg/g), but also negative charge of activated carbon surface resulting from the effect of ionization of superficial acidic groups and from the interaction between positive charge of resonant structure of crystal violet and delocalized  $\pi$  electrons of activated carbon graphite structure. This explains lower sorption capacity of the second carbon, WG-12, which is 12 mg/g. It is despite the extended surface area and availability of pores, which is showed by the methylene number (32 cm<sup>3</sup>) and the detergent number (32 mg/g).

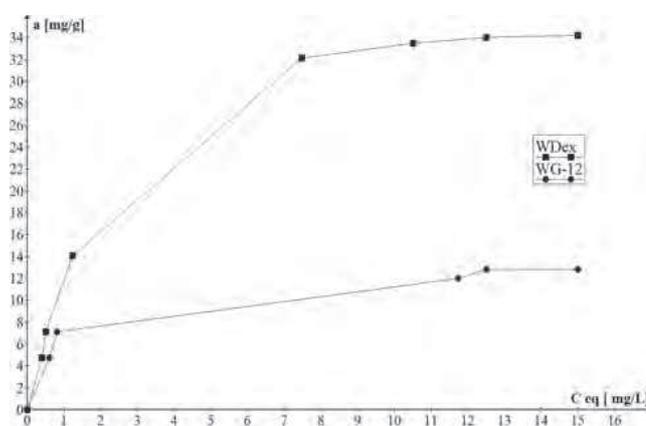


Fig. 1. Sorption isotherms of crystal violet on investigated activated carbons

The sorption process from the water solution can be described

– by the Langmuir equation:

$$\frac{y}{m} = \frac{a \cdot b \cdot C}{1 + b \cdot C} \quad (1)$$

where:  $y$  – the amount adsorbed,  $m$  – sorbent mass,  $C$  – concentration,  $a$  – experimentally calculated constant,  $b$  – experimentally calculated constant

– and the Freundlich equation:

$$\frac{y}{m} = K \cdot C^{1/n} \quad (2)$$

where:  $K$  – experimentally determined value of the coefficient,  $n$  – experimentally determined value of the coefficient.

Calculated parameters presented in Table 2 indicate better matching of the results of crystal violet sorption on the investigated carbons to the Langmuir isotherm, which means that the saturation rate of carbon with the dye was achieved.

**Table 2.** Coefficients of the Freundlich and Langmuir equation for crystal violet adsorption on investigated activated carbons.

Activated carbon	Freundlich isotherm			Langmuir isotherm		
	K	n	R <sup>2</sup>	a	b	R <sup>2</sup>
WD <sub>ex</sub>	9.73	1.92	0.956	50	0.33	0.997
WG-12	6.30	3.70	0.933	14.29	1.00	0.996

#### 4. Summary

Activated carbons are commonly used as sorbents. Fresh, commercial active carbons and a crystal violet (as a dye) were used for the investigation. When removing crystal violet for the water solution with the use of the given activated carbon, the sorption capacity decides on the removal efficiency. The sorption capacity depends on porous surface parameters, chemical properties of the surface, and the conditions of reaction. WD<sub>ex</sub> activated carbon shows better sorption capacity (35 mg/g) than the other activated carbon, WG-12, which is characterized by both higher surface area (1050 m<sup>2</sup>/g), the total volume of pores (0.95 cm<sup>3</sup>/g) and the high value of the methylene number (36 cm<sup>3</sup>).

The presented results of the study related to the removal of the dye from the water solution with the use of the sorption process show the efficiency of the process. Long contact-time, however, causes a necessity to search for even better solutions, for instance, the advanced oxidation.

*Anna Picheta-Oleś, a PhD student, receives a scholarship funded from the Kielce University of Technology Didactic Potential Development Programme: Education for Success, under the agreement No. UDA-POKL.04.01.01-00-175/08-02, co-funded from the European Social Fund within the framework of PO KL, Priority IV, Measure 4.1, Sub-measure 4.1.1.*

*The study employed Statistica software, the purchase of which was financed from the funds of the project mentioned above.*

#### References

- [1] Bansal R. Ch., Goyal M., *Activated Carbon Adsorption*, CRC Press 2005.
- [2] Jankowska H., Świętkowski A., Choma J., *Węgiel aktywny, (Activated Carbon)*, Warszawa, WNT, 1985 [in Polish].
- [3] Buczek B., Czepirski L., *Adsorbenty węglowe – surowce, otrzymywanie, zastosowanie. (Carbon adsorbents- raw materials, obtaining, application) Gospodarka Surowcami Mineralnymi/Mineral Resources Management*, 2001 [in Polish].
- [4] Christie R.M., *Environmental Aspect of Textile Dyeing*. Woodhead, Boca Raton, Cambridge, 2007.
- [5] Santos V.P., Pereira M.F.R., Faria P.C.C., Órfão J.J.M., *Decolourisation of dye solutions by oxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in the presence of modified activated carbons*, Journal of Hazardous Materials, 2009.
- [6] Majewska-Nowak K., *Usuwanie barwników ze ścieków przemysłowych, (Dyes removal from industrial wastewater)*, Ochrona Środowiska/Environmental Protection, 433/4, 17-22, 1986 [in Polish].
- [7] Jamroz T., Ledakowicz S., Żyła R., Sencio B., *Biologiczna ocena skuteczności odbarwiania roztworów w procesie pogłębionego utleniania, (Biological testing of effectiveness of solutions decolourisation by advanced oxidation)*, Ochrona Środowiska/Environmental Protection, 2001.
- [8] Gupta V. K., Suhas, *Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review*, Journal of Environmental Management, 2009.
- [9] Mikułka M., (pod red.), (ed.), *Charakterystyka technologiczna przemysłu włókienniczego w Unii Europejskiej, (Technological characteristics of the textile industry)*, Ministerstwo Środowiska/Ministry for Environment, Warszawa, September 2003 [in Polish].
- [10] Regulation of the Minister for Construction of 14/07/2006 on the obligations waste generators and on standards of wastewater discharge into the sewer system (Dz.U.06.136.964).
- [11] Regulation of the Minister for Environment of 24/07/2006 on requirements relating to wastewater discharge into the water or the ground and a list of substances particularly hazardous to water environment (Dz.U. No.137, item 984) [in Polish].
- [12] Nawrocki J., Biłozora S., red., *Uzdatnianie wody. Procesy chemiczne i biologiczne, (Water treatment, Chemical and biological processes)*, Warszawa-Poznań, PWN, 2000 [in Polish].
- [13] Council Directive 67/548/EEC of 27/06/1967 on the classification of dangerous substances (as amended).

Anna Picheta-Oleś

## Wykorzystanie wybranych węgli aktywnych do oczyszczania ścieków farbiarskich

### 1. Wstęp

Węgiel aktywny jest najstarszym ze stosowanych sorbentów. Otrzymywany jest na skalę przemysłową na drodze karbonizacji i aktywacji takich surowców jak: węgla kamiennego i brunatnego, półkoks, koks, torfu, drzewa, ligniny, pestek owoców, skorup orzechów, polimerów organicznych, odpadów przemysłowych (gumy, bakelitu, skał płonnych). Wymienione materiały poddaje się w pierwszym etapie karbonizacji, czyli pirolizie wyjściowego materiału, w efekcie czego uzyskuje się karbonizat będący nieuporządkowaną strukturą, co prowadzi do powstawania szczelin, które przekształcając się tworzą pory. Następnie wypełniają się substancją smolistą, produktami rozkładu lub częściowo są blokowane przez nieuporządkowany węgiel. Powstały produkt jest mało aktywny adsorpcyjnie, o powierzchni właściwej kilku  $\text{m}^2/\text{g}$ . W następnym etapie karbonizat poddawany jest procesowi aktywacji, gdzie ma miejsce przekształcanie karbonizatu surowego materiału w postać o największej ilości dowolnie rozłożonych porów w różnych rozmiarach i kształtach, tworząc produkt o dużym polu powierzchni. Proces aktywacji karbonizatu prowadzi się w atmosferze powietrza,  $\text{CO}_2$  lub pary wodnej w temperaturze w zakresie  $800 - 900^\circ\text{C}$ . W efekcie uzyskuje się węgiel aktywny o określonych cechach fizykochemicznych [1].

Węgla aktywne charakteryzujące się rozwiniętą strukturą porowatą i wynikającą z tego dużą powierzchnią właściwą o specyficznych właściwościach chemicznych, wykorzystuje się do usuwania zanieczyszczeń. Węgla aktywne powszechnie wykorzystywane są w oczyszczaniu gazów (oczyszczanie gazów odlotowych, usuwanie lotnych związków organicznych, Hg,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ , odorów, polichlorowanych bifenili dioksyn, rozdzielanie mieszanin gazów), wody i ścieków (uzdatnianie wody pitnej, przygotowanie wody procesowej, przygotowanie wody do kąpielii leczniczych, oczyszczanie wód gruntowych, ścieków przemysłowych i odcieków ze składowisk odpadów),

a także innych substancji (oczyszczanie substratów i produktów w przemyśle cukrowniczym, spożywczym, farmaceutycznym, kosmetycznym, chemicznym, oraz pozyskiwanie substancji o wysokiej klasie czystości). Węgla aktywne znajdują również zastosowanie jako nośniki katalizatorów w reakcjach heterogenicznych zachodzących w fazie gazowej, a także w reakcjach w fazie ciekłej [2, 3].

Jak przedstawiono powyżej jednym z obszarów wykorzystania węgla aktywnych jest oczyszczanie ścieków, a w szczególności ścieków przemysłowych. Jest to złożony proces będący tematem licznych badań [1, 5, 6, 7]. Wynika to z faktu zróżnicowanego składu ścieków zależnego od rodzaju przemysłu i zastosowanej technologii. Przykładem ścieków przemysłowych są ścieki z przemysłu farbiarskiego i włókienniczego. Ścieki te zawierają w swoim składzie barwniki (obecnie jest ponad 100 000 barwników przemysłowych o szacunkowo obliczonej produkcji  $7 \times 10^5 - 1 \times 10^6$  ton rocznie [8]), oleje mineralne i silikonowe, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, pestycydy, detergenty, kwasy nieorganiczne, silne utleniacze stosowane jako środki wybielające, kleje oraz alkalia. Charakteryzują się toksycznością w stosunku do organizmów wodnych, a także opóźniają procesy samooczyszczania się poprzez ograniczenie przenikania światła w głąb zbiornika. Cechą charakterystyczną tych ścieków (obok obecności związków trudno biodegradowalnych) jest również ich wysokie obciążenie. Zależnie od klasy barwników ChZT wyczerpanych kąpielii barwiarskich osiąga wartość od 1000 do 15 000  $\text{mgO}_2/\text{dm}^3$  [9]. Wysokie wymagania stawiane ściekom odprowadzanym do miejskich urządzeń kanalizacyjnych [9] oraz do wód i ziemi [10] sprawiają, że w wielu przypadkach oczyszczania ścieków (zawierających związki trudno rozkładalne) tradycyjne metody oczyszczania są nieskuteczne i dlatego konieczne jest poszukiwanie bardziej efektywnych rozwiązań, czego przykładem może być właśnie proces sorpcji [1, 4]. Dobrze

rozwinęta struktura porowata, a tym samym duża ilość porów (mikro-, mezo- i makroporów) węgla aktywnych, jak i chemiczne właściwości powierzchni sprzyjają zatrzymywaniu barwników na powierzchni węgla aktywnych. Równoczesne wykorzystanie tradycyjnych procesów oczyszczania ścieków i sorpcji, pozwala na usuwanie z wody rozpuszczonych zanieczyszczeń organicznych, które powodują barwę i zapach, przyczyniając się do zmniejszenia stężenia ubocznych produktów utleniania i dezynfekcji, a także usunięcia z wody substancji stanowiących bezpośrednie zagrożenie dla zdrowia [11].

W prezentowanej pracy podjęto badania nad skutecznością usuwania barwnika jakim był fiolet krystaliczny z roztworu wodnego z wykorzystaniem wybranych węgla aktywnych. Fiolet krystaliczny czyli chlorowoderek heksametylo-p-rozaniliny, zaliczany jest do barwników trifenylometanowych, zwanych także barwnikami anilinowymi. Stosowany jest do barwienia tkanin, wyrobów papierniczych oraz farb drukarskich. Barwnik ten jest zaliczany do substancji szkodliwych i niebezpiecznych dla środowiska, dlatego musi być usuwany ze ścieków [12].

Ocena zdolności sorpcyjnych jest jednym z etapów badań nad oczyszczaniem ścieków z wykorzystaniem węgla aktywnych i utleniania, czyli zastosowaniem metod pogłębionego utleniania (*Advanced Oxidation Process* – AOP).

## 2. Część doświadczalna

Przedmiotem badań były węgle aktywne świeże handlowe o symbolu  $WD_{ex}$  i WG-12, powszechnie wykorzystywane jako sorbenty.

### 2.1. Charakterystyka badanych węgla aktywnych

Strukturę porowatą określono na podstawie badań niskotemperaturowej adsorpcji azotu (77 K). Izotermę adsorpcji i desorpcji wyznaczono metodą objętościową przy użyciu aparatu Sorptomatic 1900 oraz ASAP 2010 Micromeritics. Ponadto dla badanych węgla aktywnych oznaczono strukturę porowatą, zdolność do dechloracji (oznaczaną wg DIN 19603), liczbę adsorpcji jodu (oznaczaną wg PN-83/C-97555.04), zawartość popiołu (oznaczaną wg PN-84/C-97555.08), liczbę metylenową (oznaczaną wg PN-82/C-97555.03), liczbę detergentową (oznaczaną wg PN-84/C-97555.07), a także oznaczono kwasowo-zasadowy charakter powierzchni (sumaryczną zawartość grup o charakterze kwasowym oznaczono na podstawie miareczkowania roztworem 0,01 M HCl nadmiaru nieprzereagowane-

go 0,01M NaOH, którym uprzednio zalano próbki badanych węgla. Natomiast sumaryczną zawartość grup o charakterze zasadowym oznaczano na podstawie miareczkowania roztworem 0,01 M NaOH nadmiaru nieprzereagowanego 0,01 M HCl, którym uprzednio zalano próbki badanych węgla) oraz zawartość substancji rozpuszczalnych (oznaczaną wg PN-88/C-97555.11). Wyniki badań przedstawiono w tabeli 1.

### 2.2. Sorpcja fioletu krystalicznego na badanych węglach aktywnych

#### a) Kinetyka sorpcji.

W kolbach stożkowych o pojemności 500 cm<sup>3</sup> odważono kolejno po 0,5g węgla aktywnych:  $WD_{ex}$  i WG-12. Naważki zadawano roztworem fioletu krystalicznego o objętości 400 cm<sup>3</sup> i stężeniu ok. 20 mg/g. Całość wytrząsano przez 12 godzin. W roztworach z nad węglami aktywnymi oznaczono stężenie fioletu krystalicznego w godzinnych odstępach czasowych.

#### b) Izotermia sorpcji.

W kolbach stożkowych o pojemności 500 cm<sup>3</sup> odważono kolejno po 0,1; 0,2; 0,5; 1,0 i 1,5g każdego z węgla aktywnych:  $WD_{ex}$  i WG-12, a następnie zadawano roztworem fioletu krystalicznego o stężeniu ok. 20 mg/dm<sup>3</sup> i wytrząsano w czasie 12 godzin.

Stężenie fioletu krystalicznego było wyznaczane przy użyciu spektrofotometru UV/VIS Marcel Media przy długości fali  $\lambda = 590$  nm.

## 3. Omówienie wyników badań

W pierwszym etapie badań dokonano oceny właściwości fizykochemicznych wybranych węgla aktywnych, określonych przez wskaźnik FIBDM. Ten wskaźnik wyraża względną zdolność adsorpcyjną badanych węgla aktywnych wobec pięciu substancji wskaźnikowych reprezentujących różne grupy zanieczyszczeń występujących w wodach, różniących się charakterem chemicznym, strukturą i wielkością cząsteczek. Jako substancje wskaźnikowe stosuje się: F – fenol (pierścień prosty o wymiarze 0,5 nm), I – jod (cząsteczka kulista o średnicy 1 nm), B – błękit metylenowy (pierścień złożony o długości 1,5 nm), D – laurylosiarczan sodowy (łańcuch o długości 1,9 nm) i M – melas (mieszanina cząsteczek łańcuchowych i pierścieniowych średniej wielkości około 2,8 nm). Wskaźnik FIBDM ma postać liczby pięciocyfrowej, z których każda w umownej skali od 0 do 9 (im wyższa tym dany węgiel lepszy) wskazuje na

„klasę” danego węgla pod względem jego zdolności adsorpcyjnej wobec substancji wzorcowej [11].

Z przedstawionych w tabeli 1 danych wynika, że spośród badanych węgli aktywnych  $WD_{ex}$  i WG-12 większą powierzchnią właściwą oraz całkowitą objętością porów charakteryzuje się węgiel aktywny  $WD_{ex}$  dla którego parametry te wynoszą odpowiednio  $1050 \text{ m}^2/\text{g}$  i  $0,95 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Węgiel ten charakteryzuje się jednocześnie wyższą wartością liczby metylenowej ( $36 \text{ cm}^3$ ). To jednoznacznie potwierdza dobre zdolności sorpcyjne tego węgla, natomiast mniejszą powierzchnią właściwą  $980 \text{ m}^2/\text{g}$  i objętość porów  $0,89 \text{ cm}^3/\text{g}$ , jak i wartości pozostałych parametrów posiada węgiel WG-12, co wskazuje na jego nieco słabsze zdolności sorpcyjne.

Ustalona została kinetyka sorpcji, z której wynika, że czas kontaktu węgiel aktywny – roztwór fioletu krystalicznego wynosi 12 godzin. Badane węgle aktywne wykorzystano jako sorbenty fioletu krystalicznego z roztworu wodnego. Z przedstawionych na rysunku 1 izoterm sorpcji, zgodnie z oczekiwaniem, wynika, że lepszymi zdolnościami sorpcyjnymi ( $35 \text{ mg/g}$ ) charakteryzuje się węgiel aktywny  $WD_{ex}$ , który równocześnie posiada najwyższą wartość kwasowości powierzchni wynoszącą  $0,98 \text{ mval/g}$ , oznacza to, że sorpcji fioletu krystalicznego sprzyja nie tylko wielkość powierzchni i dostępność porów na co wskazuje wielkość liczby metylenowej ( $36 \text{ cm}^3$ ) i detergentowej ( $21 \text{ mg/g}$ ), ale również ujemny ładunek powierzchniowy węgla będący wynikiem jonizacji powierzchniowych grup kwasowych jak i oddziaływania dodatniego ładunku struktur rezonansowych fioletu krystalicznego ze zdelokalizowanymi elektronami  $\pi$  struktur grafitowych węgla aktywnego. To też tłumaczy zdecydowanie niższą zdolność sorpcyjną drugiego węgla – WG-12 wynoszącą  $12 \text{ mg/g}$ , który

pomimo rozwiniętej powierzchni właściwej i dostępności porów, co wynika z wartości liczb metylenowej ( $32 \text{ cm}^3$ ) i detergentowej ( $32 \text{ mg/g}$ ).

Proces sorpcji z roztworu wodnego można opisać odpowiednio równaniem Langmuira (1) i Freundlicha (2).

Wyliczone parametry przedstawione w tabeli 2 wskazują na lepsze dopasowanie wyników sorpcji fioletu krystalicznego na badanych węglach aktywnych do izoterm Langmuira, co oznacza, że został osiągnięty stopień nasycenia badanych węgli barwnikiem.

#### 4. Podsumowanie

Węgłe aktywne są powszechnie wykorzystywane jako sorbenty. Do badań zostały wykorzystane dwa świeże handlowe węgle aktywne oraz fiolet krystaliczny jako barwnik. W przypadku usuwania fioletu krystalicznego z roztworu wodnego przy wykorzystaniu danego węgla aktywnego o skuteczności usuwania decydują zdolności sorpcyjne, które są zależne od parametrów struktury porowatej i chemicznych właściwości powierzchni, a także od warunków prowadzenia reakcji. Węgiel aktywny  $WD_{ex}$  wykazuje lepsze zdolności sorpcyjne ( $35 \text{ mg/g}$ ) niż węgiel aktywny WG-12 ( $12 \text{ mg/g}$ ) na co wskazuje zarówno większa powierzchnia właściwa ( $1050 \text{ m}^2/\text{g}$ ), całkowita objętość porów ( $0,95 \text{ cm}^3/\text{g}$ ), a także wysoka wartość liczby metylenowej ( $36 \text{ cm}^3$ ).

Przedstawione wyniki usuwania barwnika z roztworu wodnego z wykorzystaniem procesu sorpcji wskazują, że jest to proces skuteczny. Długi czas kontaktu wskazuje jednakże na poszukiwanie lepszych rozwiązań czego przykładem jest zastosowanie metod pogłębionego utleniania z wykorzystaniem węgli aktywnych, co będzie tematem dalszych badań.