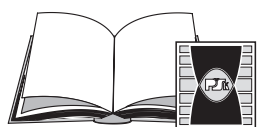


MONOGRAFIE, STUDIA, ROZPRAWY

M1

Lidia Dąbek

**REGENERACJA
ZUŻYTYCH WĘGLI
AKTYWNYCH**



WYDAWNICTWO
POLITECHNIKI ŚWIĘTOKRZYSKIEJ
W KIELCACH

Kielce 2007

MONOGRAFIE, STUDIA, ROZPRAWY NR M1

Redaktor Naukowy serii

NAUKI TECHNICZNE - INŻYNIERIA ŚRODOWISKA

prof. dr hab. inż. Andrzej Kuliczkowski

Recenzenci

dr hab. inż. Zygmunt Dębowski - prof. Politechniki Częstochowskiej

prof. dr hab. Leszek Czepirski

Niniejsza publikacja zostanie przedstawiona jako rozprawa habilitacyjna

© Copyright by Wydawnictwo Politechniki Świętokrzyskiej, Kielce 2007

Wszelkie prawa zastrzeżone. Żadna część tej pracy nie może być powielana czy rozpowszechniana w jakiegokolwiek formie, w jakikolwiek sposób: elektroniczny bądź mechaniczny, włącznie z fotokopiowaniem, nagrywaniem na taśmy lub przy użyciu innych systemów, bez pisemnej zgody wydawcy.

PL ISSN 1897-2691



25-314 Kielce, Al. 1000-lecia Państwa Polskiego 7, tel. (0-41) 34 24 581

Spis treści

1. Wstęp	7
2. Otrzymywanie, budowa i zastosowanie węgla aktywnych	10
2.1. Budowa i struktura porowata węgla aktywnych	11
2.2. Produkcja węgla aktywnych	14
2.3. Przykłady zastosowania węgla aktywnych	16
2.3.1. Wykorzystanie węgla aktywnych jako sorbentów w procesach oczyszczania gazów	16
2.3.2. Zastosowanie węgla aktywnych w procesach zachodzących w fazie ciekłej	21
2.3.3. Przykłady zastosowania węgla aktywnych jako nośników katalizatorów	22
3. Regeneracja zużytych węgla aktywnych	26
3.1. Regeneracja termiczna zużytych węgla aktywnych	29
3.1.1. Regeneracja termiczna zużytych węgla aktywnych po sorpcji zanieczyszczeń z fazy gazowej	29
3.1.2. Regeneracja termiczna zużytych węgla aktywnych po sorpcji zanieczyszczeń z fazy ciekłej	30
3.2. Katalityczna regeneracja zużytych węgla aktywnych	33
3.3. Bioregeneracja zużytych węgla aktywnych	35
3.4. Regeneracja chemiczna zużytych węgla aktywnych	37
3.4.1. Regeneracja chemiczna węgla aktywnych nasyconych substancjami organicznymi	38
3.4.2. Zastosowanie reakcji Fentona do regeneracji zużytych węgla aktywnych	43
3.5. Zastosowanie ekstrakcji nadkrytycznej do regeneracji węglowych sorbentów i katalizatorów	43
3.6. Elektrochemiczna regeneracja zużytych węgla aktywnych	49
3.7. Zastosowanie energii mikrofal do regeneracji zużytych węgla aktywnych	51
4. Cel i zakres pracy	55
5. Metodyka badań	60
5.1. Przygotowanie próbek zużytych węgla aktywnych i katalizatorów do badań	60
5.2. Charakterystyka ogólna badanych próbek	63
5.3. Spalanie zestarzałego katalizatora KS-z	63
5.4. Mineralizacja badanych węgla aktywnych i katalizatorów	63
5.5. Zdjęcia w mikroskopie skaningowym	63
5.6. Analizy spektrofotometryczne (XRD i TXRF, XPS)	63
5.7. Uproszczona ekstrakcja sekwencyjna KS-ś, KS-z, AS-ś, AS-z	64
5.8. Usuwanie związków metali z powierzchni KS-ś, KS-z, AS-ś, AS-z	64
5.9. Usuwanie związków cynku z powierzchni katalizatorów	66

5.10. Usuwanie związków organicznych z powierzchni zużytych katalizatorów $K_{OW-W_{zlab}}$ i $K_{OW-W_{ztech}}$	66
5.11. Wykorzystanie energii mikrofal do regeneracji węgla aktywnych	66
5.12. Badanie wpływu ultradźwięków na węgiel aktywny oraz na skuteczność ługowania	67
5.13. Elektrochemiczne wydzielanie miedzi z roztworów po ługowaniu	67
5.14. Sorpcja jonów Pb(II) z roztworów wodnych na zregenerowanym węglu aktywnym WA-KS	68
5.15. Regeneracja węgla aktywnego WA-KS po sorpcji jonów Pb(II)	69
5.16. Test wymywalności rtęci ze zużytych węgla aktywnych	69
5.17. Usuwanie rtęci ze zużytych sorbentów węglowych W-Hg-A i W-Hg-B	70
5.18. Ekstrakcja katalizatorów K_{OW-W} i $K_{OW-W_{ztech}}$ płynami w stanie nadkrytycznym	70
5.19. Regeneracja zużytego katalizatora SC	71
5.20. Ocena aktywności zregenerowanych katalizatorów SC/SFE/C/H, SC/OSE/H, SC/SFE/C-Et/H SC/SFE/E-P/H	72
5.21. Izotermy sorpcji jonów Zn(II) z roztworów wodnych na zregenerowanych węglach aktywnych	72
5.22. Izotermy sorpcji p-chlorofenolu na zregenerowanych węglach aktywnych	72
5.23. Oznaczanie stężenia p-chlorofenolu	75
5.24. Oznaczanie stężeń metali w roztworach	75
5.25. Stabilizacja i zestalanie piasku zanieczyszczonego p-chlorofenolem z wykorzystaniem zregenerowanego węgla aktywnego oraz cementu portlandzkiego	76
6. Regeneracja chemiczna zużytych węgla aktywnych nasyconych metalami lub związkami metali	78
6.1. Regeneracja chemiczna węgla aktywnych z katalizatorów KS-z i AS-z	78
6.2. Regeneracja chemiczna węgla aktywnych ze zużytego katalizatora węgla aktywny-octan cynku	85
6.3. Usuwanie rtęci ze zużytych sorbentów węglowych	93
6.4. Chemiczna regeneracja węgla aktywnego po sorpcji jonów Pb(II) z roztworów wodnych	97
7. Zastosowanie ultradźwięków i procesu elektrolizy do regeneracji węgla aktywnego z katalizatora KS-z	107
8. Zastosowanie ekstrakcji płynami w stanie nadkrytycznym do regeneracji węgla aktywnego ze zużytego katalizatora węgla aktywny-octan cynku	119
9. Zastosowanie ekstrakcji płynami w stanie nadkrytycznym do regeneracji zużytego katalizatora Pd-węgiel aktywny	126
10. Wykorzystanie energii mikrofal do regeneracji węgla aktywnego pochodzącego ze zużytego katalizatora węgla aktywny – octan cynku i katalizatora KS-z oraz do rozkładu tych odpadów	137

11. Zgazowanie i spalanie zużytych węgla aktywnych	146
11.1. Zgazowanie zużytych węgla aktywnych	147
11.2. Spalanie katalizatora KS-z	149
12. Ocena zdolności sorpcyjnych zregenerowanych węgla aktywnych	153
12.1. Sorpcja jonów Zn(II) z roztworów wodnych na zregenerowanych węglach aktywnych	153
12.2. Sorpcja p-chlorofenolu z roztworów wodnych na zregenerowanych węglach aktywnych	155
13. Zastosowanie zregenerowanego węgla aktywnego do unieszkodliwiania odpadów	158
14. Podsumowanie	168
15. Literatura	174
16. Streszczenie	193
17. Summary	194

1. Wstęp

Węgiel aktywny jest materiałem, którego zastosowanie sięga czasów prehistorycznych i wiąże się z faktem wykorzystania ognia. Już starożytni hindusi filtrowali wodę przez węgiel drzewny, a pierwsze zapiski dotyczące jego zastosowania do celów medycznych pochodzą z dzieł Hipokratesa i Pliniusza Starszego. Począwszy od XVIII wieku powszechnie wykorzystywano węgle aktywne, uzyskiwane z drewna i kości zwierząt, do oczyszczania płynów [1-3]. Natomiast na początku XIX wieku ich odbarwiający właściwości zostały wykorzystane w przemyśle cukrowniczym w Anglii [1, 2, 4].

Na początku XX wieku zaczęto produkować węgle aktywne na skalę przemysłową z wykorzystaniem aktywacji parowej i chemicznej. Produkcja ta rozwinęła się przede wszystkim w Holandii (1912) i Niemczech (1913) oraz w USA, gdzie otrzymywano pierwsze węgle aktywne na bazie orzeszków ziemnych. Od 1929 roku datuje się ich wykorzystanie w procesie oczyszczania wody pitnej [1, 2].

Podczas pierwszej wojny światowej w Rosji zastosowano granulowane węgle aktywne w sprężeniu ochrony dróg oddechowych. Węgle te otrzymywano na bazie skorup orzecha kokosowego drogą aktywacji parowej. Przemysłowa produkcja granulowanych węgli aktywnych rozwinęła się po II wojnie światowej głównie za sprawą firm Calgon Carbon Corporation (USA) oraz Chemviron Carbon (USA). Otrzymywane w tych firmach węgle aktywne charakteryzowały się rozwiniętą strukturą porowatą i dobrymi właściwościami mechanicznymi, co sprawiło, że obszar ich zastosowania był coraz szerszy.

Obecnie z uwagi na ogromną bazę surowcową, dobrze rozpoznane metody otrzymywania, dużą odporność chemiczną, termiczną (w atmosferze beztlenowej), wyjątkowo dobre właściwości adsorpcyjne i katalityczne, które można w szerokim zakresie modyfikować, węgle aktywne znajdują szerokie i wciąż rosnące zastosowanie. Przegląd literatury światowej, jak i krajowej wskazuje na duże zainteresowanie wykorzystaniem węgli aktywnych w różnych dziedzinach, takich jak procesy oczyszczania gazów [1-23] i oczyszczania wód [1-6, 24-36], w przemyśle chemicznym, jako katalizator i nośnik katalizatorów [1, 2, 4, 37-47], w przemyśle farmaceutycznym i medycynie [1-5, 48] oraz w szeroko rozumianej ochronie środowiska [1-9, 48, 49]. Szerokie ich zastosowanie sprawia, że wciąż są one przedmiotem zainteresowania licznych badaczy, a tematyka prac zasadniczo koncentruje się na:

- zagadnieniach otrzymywania węgli aktywnych ze szczególnym zwróceniem uwagi na rozszerzającą się bazę surowcową [50-52],
- badaniach struktury porowatej i chemizmu powierzchni oraz możliwościach modyfikacji w celu otrzymania produktu o określonych parametrach fizykochemicznych [53-55],
- wykorzystaniu węgli aktywnych do magazynowania paliw gazowych [1, 3, 56, 57],

- badaniach nad regeneracją zużytych węgla aktywnych, co zostanie zaprezentowane w niniejszej pracy.

Wyniki prowadzonych prac z jednej strony służą do określenia możliwości optymalnego wykorzystania węgla aktywnych, a z drugiej do wskazania nowych obszarów zastosowania. Wzrost zainteresowania węglami aktywnymi pociąga za sobą wzrost ich produkcji. Jak wskazują dane przedstawione w tabeli 1.1 tylko w USA produkcja węgla aktywnych wzrosła w latach 1986-1996 o ponad 70%, a w Japonii o 30% [58].

Tabela 1.1. Produkcja węgla aktywnych w USA i Japonii w latach 1986-96, wg [58]

Rok produkcji	Wielkość produkcji (łącznie z węglem regenerowanym), tony			
	USA			Japonia
	Węgiel aktywny granulowany	Węgiel aktywny pylisty	Produkcja łączna	
1986	45000	43500	88500	64874
1987	47700	51000	98700	67182
1988	54000	53300	107300	69198
1989	56000	52800	108800	73650
1990	62258	55430	117688	80620
1991	65320	51543	116863	80951
1992	68910	50719	119629	85544
1993	72909	57551	130460	83136
1994	74123	68762	142885	89204
1995	76161	65678	141838	87293
1996	85879	68553	154431	92279

Naturalną konsekwencją zastosowania węgla aktywnych jest to, że po wykorzystaniu stają się odpadem. Problem zagospodarowania zużytych węgla aktywnych, w kontekście rosnącego zastosowania węgla aktywnych, nabiera obecnie istotnego znaczenia. Zgodnie z obowiązującą w Polsce ustawą o odpadach (DzU 01.62.628 z późn. zm.) właściwy kierunek postępowania z odpadami to minimalizowanie ich ilości, recykling, a dopiero w ostateczności spalanie lub składowanie. W odniesieniu do zużytych węgla aktywnych najwłaściwszym kierunkiem postępowania jest ich regeneracja i powtórne wykorzystanie. Należy jednak podkreślić, że zagadnienie regeneracji zużytych węgla aktywnych jest trudne i złożone. Trudności te wynikają z dużej różnorodności obszarów wykorzystania węgla aktywnych, a co za tym idzie zróżnicowania ilościowego i jakościowego powstających odpadów. Obecnie regeneracja prowadzona jest głównie w odniesieniu do węgla aktywnych wykorzystywanych jako sorbenty zanieczyszczeń organicznych w procesach oczyszczania gazów odlotowych i oczyszczania wód. Niestety, zdecydowanie mniej uwagi poświęca się regeneracji węgla aktywnych, w składzie których występują metale

ciężkie lub ich związki, czego przykładem mogą być zużyte katalizatory na bazie węgla aktywnych, jak i sorbenty węglowe, wykorzystywane do sorpcji metali. Te zużyte sorbenty i katalizatory węglowe, zawierające metale ciężkie, mogą być cennym surowcem wtórnym zarówno ze względu na stosunkowo wysoką, sięgającą nawet kilkunastu procent masy odpadów, zawartość metali, ale również z uwagi na węgiel aktywny, który po odpowiedniej obróbce może być ponownie wykorzystany. I to właśnie zagadnieniom regeneracji tej wybranej grupy zużytych węgla aktywnych poświęcona jest niniejsza praca. Przedstawiony zostanie zarówno aktualny stan wiedzy w tym zakresie, jak i wyniki badań własnych nad regeneracją zużytych węgla aktywnych zawierających metale ciężkie, oraz możliwością ich ponownego wykorzystania.

2. Otrzymywanie, budowa i zastosowanie węgla aktywnych

Węgłe aktywne otrzymywane są w procesie termicznego i/lub chemicznego rozkładu substancji zawierających znaczne ilości węgla pierwiastkowego. Do głównych surowców zalicza się przede wszystkim węgle kamienne, brunatne, drewno i jego pochodne oraz łupiny orzechów i pestki owoców [1-5]. Wiele uwagi poświęca się również takim surowcom, jak torf i trociny, głównie z uwagi na ich dostępność oraz niską cenę.

W ostatnich latach uwaga zarówno badaczy, jak i producentów węgla aktywnych skupia się na nowych bazach surowcowych, jak: zużyte tworzywa sztuczne [51], odpady organiczne pochodzące z przemysłu rolniczego [50] oraz osady ściekowe [52]. Pomimo licznych badań w tym zakresie, z uwagi na okresowość dostaw surowca oraz niską wydajność procesu, produkcja węgla aktywnych z tych surowców na skalę przemysłową jest mało prawdopodobna.

Ze względu na dużą różnorodność surowców oraz sposobów ich obróbki otrzymuje się węgle aktywne o bardzo zróżnicowanych właściwościach [1-5, 50, 59-62]. Węgłe aktywne otrzymywane na bazie drewna i jego pochodnych to głównie węgle mikroporowate o niskiej odporności mechanicznej. Natomiast otrzymywane na bazie torfu to zasadniczo węgle mezo- i mikroporowate. Półkoksy i koksy otrzymane na bazie węgla brunatnych charakteryzują się rozgałęzionym systemem makroporów. Węgłe aktywne otrzymywane na bazie węgla kamiennych charakteryzują się mikroporowatą budową i dobrymi właściwościami mechanicznymi. Natomiast pestki owoców i skorupy orzechów są korzystnym surowcem do produkcji granulowanych węgla aktywnych o dużej wytrzymałości mechanicznej, niskiej zawartości popiołu i dobrze rozwiniętej strukturze porowatej.

Istotne znaczenie z punktu widzenia zarówno kształtu jak i wytrzymałości mechanicznej formowanych węgla aktywnych ma dobór odpowiedniego lepiszcza. Należy podkreślić, że nie istnieje ściśle sprecyzowane kryterium doboru lepiszcza dla danego surowca. Najczęściej używa się: smoły z drzew liściastych, paków smoły węglowej, olejów koksowniczych, ciekłej parafiny, kwasów huminowych. Niekiedy rolę lepiszcza mogą spełniać substancje aktywujące, jak: $ZnCl_2$, H_3PO_4 , KOH , $NaOH$, H_2SO_4 , K_2S , $CuSO_4$ [1, 2, 5, 59].

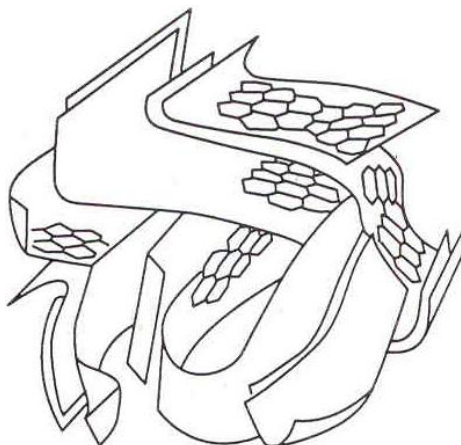
Najważniejszymi etapami w procesie otrzymywania węgla aktywnych są karbonizacja i aktywacja [1-5, 59]. Od parametrów tych procesów zależy zarówno struktura porowata węgla aktywnych, jak i chemiczna budowa ich powierzchni. W przypadku zastosowania substancji aktywujących jako lepiszczy karbonizacja jest równocześnie procesem aktywacji chemicznej. Na etapie karbonizacji, prowadzonej w temperaturze 773–1073 K w atmosferze beztlenowej, następuje destrukcja materiału węglowego i lepiszcza oraz oddestylowanie części lotnych, w rezultacie czego powstaje pierwotna struktura porowata. Następnie, w procesie aktywacji, substancja

węgla reaguje z utleniaczem w efekcie czego kształtuje się ostateczna struktura porowata, charakter chemiczny powierzchni węgla aktywnego oraz wytrzymałość mechaniczna.

Kontrola temperatury procesu aktywacji ma zasadnicze znaczenie dla powstania określonej struktury porowatej węgla aktywnych, decydującej o ich zdolności sorpcyjnej. W temperaturze poniżej 1073 K szybkość procesu aktywacji jest zbyt mała, aby reakcja ta była efektywna i doszło do ukształtowania się rozwiniętej struktury porowatej. Natomiast w temperaturze powyżej 1273 K obserwuje się wysokie straty substancji węglowej, a struktura porowata ulega zniszczeniu.

2.1. Budowa i struktura porowata węgla aktywnych

Węgiel aktywny zbudowany jest z grafitopodobnych mikrokryształów, w których uporządkowanie atomów węgla zbliżone jest do struktury czystego grafitu [1, 5, 59-62]. Każdy atom węgla związany jest z trzema sąsiednimi atomami za pośrednictwem wiązań typu σ , a czwarty zdelokalizowany elektron swobodnie przemieszcza się w układzie sprzężonych wiązań pierścieni aromatycznych, tworząc wiązanie π . Zespoły skondensowanych pierścieni aromatycznych, które są ośrodkami tworzenia się mikrokryształów, powstają na etapie karbonizacji. Zasięg uporządkowania struktury krystalicznej dla węgla aktywnych jest ograniczony. Najczęściej mikrokryształy zbudowane są z 3 do 30 warstw i osiągają wysokość 1-10 nm. Graficzny obraz wzajemnego ułożenia mikrokryształów w węglu aktywnym przedstawiony na rysunku 2.1 zaproponował w swojej pracy Stoeckli [62].



Rys. 2.1. Mikrokryształy węgla aktywnego, wg [62]

Węgle aktywne o znacznym uporządkowaniu mikrokryształów mają słabo rozwiniętą strukturę porowatą. Natomiast węgle o chaotycznym ułożeniu mikrokryształów

i silnych wiązaniach między nimi charakteryzują się dobrze rozwiniętą strukturą porowatą, co przekłada się na dużą objętość porów. Struktura ta ukształtowana jest przez system wzajemnie powiązanych porów, które w zależności od wielkości promienia dzielą się na [1-5, 54, 59-62]:

- mikropory – na które przypada zasadnicza część powierzchni właściwej węgla i dlatego odgrywają one podstawową rolę w procesie sorpcji, w trakcie którego wypełniają się objętościowo,
- mezopory – w których zachodzi kondensacja kapilarna par adsorbowanych substancji, a przy niższych ciśnieniach adsorpcja mono- i polimolekularna,
- makropory – które w procesach adsorpcji i katalizy pełnią rolę „arterii transportowych”.

Charakterystykę ogólną porów w węglu aktywnym podano w tabeli 2.1.

Struktura porowata węgla aktywnych decyduje o właściwościach sorpcyjnych, a tym samym o możliwości wykorzystania ich w określonych obszarach. Istotną zaletą węgla aktywnych jako sorbentów jest to, że można w dość szerokim zakresie modyfikować ich strukturę poprzez dobór odpowiednich surowców, lepszycy, parametrów karbonizacji i aktywacji.

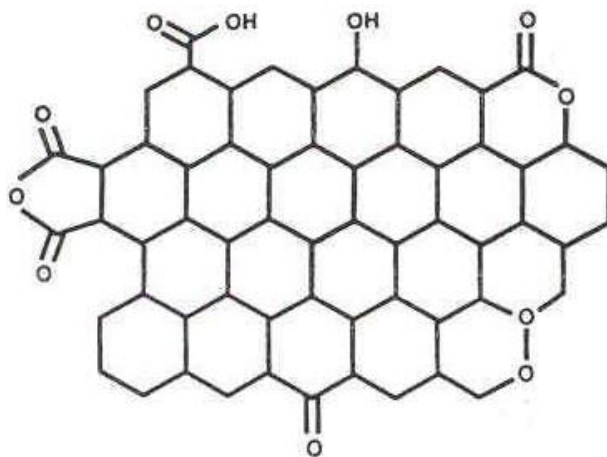
Tabela 2.1. Charakterystyka porów węgla aktywnych, wg [1-5,54,59-62]

Rodzaj porów	Promień efektywny, nm	Objętość porów, cm ³ /g	Powierzchnia właściwa, m ² /g
makropory	> 100 – 200	0,2 – 0,8	0,5 – 2,0
mezopory	1,5 – 100(200)	0,1 – 0,5	200 – 450
mikropory	< 1,5 – 1,6 < 0,7-submikropory	0,2 – 0,6	300 – 1800

Budowa chemiczna powierzchni węgla aktywnych ukształtowana jest zasadniczo przez dwa rodzaje grup funkcyjnych (rys. 2.2) [1, 63-68]:

- grupy o charakterze kwasowym, takie jak karboksylowe, fenolowe, karbonylowe, laktonowe, bezwodnikowe,
- grupy funkcyjne o charakterze zasadowym.

Obecność powierzchniowych grup funkcyjnych decyduje przede wszystkim o jonowymiennych właściwościach węgla aktywnych, ale ma również wpływ na ich właściwości adsorpcyjne, elektrochemiczne, katalityczne, utleniająco-redukujące oraz hydrofobowo-hydrofilowe. Adsorbenty węglowe są ze swej natury adsorbentami o stosunkowo dużej hydrofobowości, przy czym poddane procesowi utleniania znacznie poprawiają swoje zdolności adsorpcyjne względem polarnych adsorbatów takich jak alkohole, kwasy organiczne, estry, aminy, oraz względem wody.



Rys. 2.2. Model fragmentu powierzchni węgla aktywnego

Charakter chemiczny powierzchni węgla aktywnych kształtuje się już na etapie ich otrzymywania i zależy od rodzaju surowca wyjściowego oraz od warunków fizyczno-chemicznych karbonizacji i aktywacji. Może być on jednak w dość szerokim zakresie zmieniany na drodze modyfikacji termicznej i/lub chemicznej [66-69].

Podczas modyfikacji termicznej [1, 66, 68], polegającej na ogrzewaniu węgla aktywnych w atmosferze obojętnej, następuje destrukcja powierzchniowych grup funkcyjnych, w charakterystycznych dla nich zakresach temperatur (grupy karboksylowe, laktonowe rozkładają się w temperaturze 473-773 K, chinonowe, fenolowe i eterowe w obszarze 773-1273 K), z wydzieleniem produktów ich rozkładu w postaci CO₂, CO i pary wodnej. Jednak największy efekt zmian charakteru chemicznego powierzchni węgla aktywnych uzyskuje się w wyniku działania na węgiel silnymi utleniaczami, jak: HNO₃, H₂O₂, NaClO, (NH₄)₂S₂O₈ [64, 67-69], co prowadzi zarówno do wzrostu stężenia fenolowych, chinonowych, laktonowych, ketonowych i karboksylowych grup funkcyjnych, jak i zmiany w strukturze porowatej. Pod wpływem silnych utleniaczy ma miejsce niszczenie ścianek mikroporów, czego efektem jest wzrost objętości mezoporów i obniżenie wielkości powierzchni właściwej. Z drugiej strony następuje wzrost całkowitej kwasowości powierzchni węgla aktywnych, co sprzyja sorpcji metali [64, 69].

Budowa chemiczna powierzchni węgla ma istotne znaczenie przy ich zastosowaniu jako sorbentów, szczególnie do pochłaniania związków organicznych zawierających wiązania nienasycone, jak i kationów metali z roztworów wodnych oraz katalizatorów i nośników katalizatorów. Wynika to z faktu, że oddziaływanie wiązań wielokrotnych, jak i kationów metali z powierzchnią węgla aktywnego to suma oddziaływań z elektronami π węgla oraz z grupami funkcyjnymi o silnych właściwościach donorowo-akceptorowych [68]. Oddziaływania te prowadzą do wzrostu donorowych właściwości kationu metalu. Im mocniejsze jest to oddziaływanie,

tym silniej wiązane są substancje, co w przypadku węglowych katalizatorów oznacza ich większą stabilność, a jednocześnie aktywność. Jednocześnie moc tych oddziaływań ma istotny wpływ na proces usuwania chemisorbowanych substancji ze zużytych sorbentów i katalizatorów, a tym samym na skuteczność regeneracji.

2.2. Produkcja węgla aktywnych

Produkcja węgla aktywnych, według danych „Roskill Reports” [58], w 1997 roku wynosiła ponad 650 tys. ton, w 2002 roku wzrosła do 750 tys. ton, a w roku 2005 wynosiła już 840 tys. ton. Najwięcej węgla aktywnego pochodzi z Azji (45-50% światowej produkcji) i obu Ameryk (35-40% produkcji). W Europie produkowanych jest ok. 15-20% ogólnej ilości węgla aktywnych. Największe zdolności produkcyjne skoncentrowane są w takich krajach, jak: USA 33%, Chiny 15%, Japonia 15%, Holandia 7%, Filipiny 5%, Francja 4%. Spośród produkowanych węgla aktywnych 70% produkcji stanowią węgle granulowane, a 30% węgle pyliste. W tabeli 2.2 przedstawiono dane dotyczące wielkości produkcji węgla aktywnych w poszczególnych krajach oraz producentów. Jednak, jak podają autorzy raportu [58], dane te są jedynie szacunkowe, ponieważ wiele przedsiębiorstw zastrzega sobie prawo do nieujawniania danych o produkcji.

Jak wynika z danych zaprezentowanych w tabeli 2.2, dwie wiodące firmy, Norit i Calgon, zaspokajają jedną trzecią światowego zapotrzebowania na węgle aktywne. Siedmiu największych producentów wytwarza łącznie ponad 390 tys. ton węgla, co stanowi ponad 60% rocznej produkcji. Zdecydowanie największym producentem węgla aktywnych jest firma Norit, której poziom produkcji szacowany jest na ponad 124 tys. ton/rok, z czego 55-60% przypada na węgle pyliste. W latach 90. firma ta rozpoczęła produkcję węgla aktywnych na bazie węgla bitumicznych, co pozwoliło zarówno na wzrost produkcji, jak i poszerzenie asortymentu. Ponadto w 1997 roku Norit pozyskał 49% udziałów w Clarimex of Mexico, a także wyłączność sprzedaży granulowanych węgla aktywnych wytwarzanych ze skorup orzechów kokosowych przez malajskich i indonezyjskich producentów. Firma Calgon Carbon (wraz z mniejszymi udziałowcami) produkuje łącznie ponad 97 tys. ton i jednocześnie jest obecnie największym producentem granulowanych węgla aktywnych. Natomiast firmy takie, jak Westvaco, Mitsubishi i Shanxi Xinhua specjalizują się w produkcji węgla aktywnych do usuwania tlenków azotu, tlenków siarki oraz lotnych związków organicznych z gazów odlotowych.

W Polsce do największych producentów węgla aktywnych należą Zakład Produkcyjny GRYFSKAND w Hajnówce oraz CARBON Sp. z o.o w Raciborzu. Roczna produkcja tych zakładów wynosi ok. 2400-2800 ton [6], ale zużycie węgla jest z pewnością większe, ponieważ wielu użytkowników wykorzystuje węgle aktywne importowane głównie przez firmy Norit oraz Chemviron. Niestety, brak jest danych, co do ilości sprowadzanego do kraju węgla aktywnego.

Tabela 2.2. Zestawienie światowej produkcji węgla aktywnych w 1997 roku, wg [58]

Kontynent/Kraj	Producent	Wielkość produkcji węgla aktywnych, tony		
		granulowany	pylisty	produkcja całkowita
1	2	3	4	5
Ameryka				
USA	Anticarb		9000	9000
	Asbury Graphite Mills		5000	5000
	Barnebey and Sutcliffe	13600		13600
	Calgon Carbon	> 75000	8000	> 83000
	Norit America	32700	23900	56600
	Westvaco			50200
Brazylia	Industrias Quimicas Carbomafra	1300	5200	6500
Meksyk	Clarimex		> 6500	> 6500
	Nobrac Mexicana	1960	500	2460
	Polifos	1350	1650	3000
Europa				
Belgia	Chemviron Carbon	13150	910	14060
Francja	Ceca	1700	11600	13300
	Pica	12000	3000	15000
Holandia	Norit	17000	31000	48000
Wielka Brytania	Norit UK	3000	10000	13000
Azja				
Chiny	ponad 20 firm			> 100000
Indie		13900		13900
Indonezja		4550	120	4670
Japonia	Fujisawa Pharmaceuticals	1200	2700	3900
	Futamura Chemical Industries	12000	12000	24000
	Hokoetsu Carbon Industries	120	1800	1920
	Hokutan Chemical Industries	3600		3600
	Kuraray Chemicals	21000		21000
	Kureha Chemicals Industries	600		600
	Mitsubishi Chemicals	10000	3000	13000
	Sankyo Sangyo	1200		1200
	Taihei Chemical Industries	240	> 1200	> 1440
	Takeda Chemical Industries	14400	8000	22400
Tsurumicoal	5400		5400	
Korea Południowa	Cheil Activated Carbon Industrial	1200	2400	3600

cd. tabeli 2.2

1	2	3	4	5
	Samchully	5000		5000
Malezja		3840	8000	11840
Filipiny	Cenapro Chemicals	10000		10000
	Davao Central Chemicals	3600		3600
	Mapecon Philippines	1485		1485
	Pacific Activated Carbon	3600		3600
	Philippine Activated Carbon	5715	635	6350
	Philippines Japan Activated Carbon	7200		7200
	Premium Activated Carbon	2400		2400
Sri Lanka		21400	700	22100
Tajwan		2160	1920	4080
Tajlandia		2650	150	2800

Wymienione powyżej krajowe firmy oferują pełny asortyment węgla aktywnych najwyższej jakości, w tym również węgle impregnowane metalami, wykorzystywane do celów katalitycznych. Ten ostatni asortyment jest często produkowany na potrzeby konkretnego odbiorcy i nie zawsze jest wymieniany w stałej ofercie handlowej. Należy też pamiętać, że w wielu przypadkach wykorzystanie impregnowanych metalami węgla aktywnych jest tajemnicą procesu technologicznego danej firmy i nie jest podawane do wiadomości publicznej.

2.3. Przykłady zastosowania węgla aktywnych

Węgle aktywne ze względu na swoje sorpcyjne i katalityczne właściwości znalazły szerokie zastosowanie w takich procesach, jak (rys. 2.3):

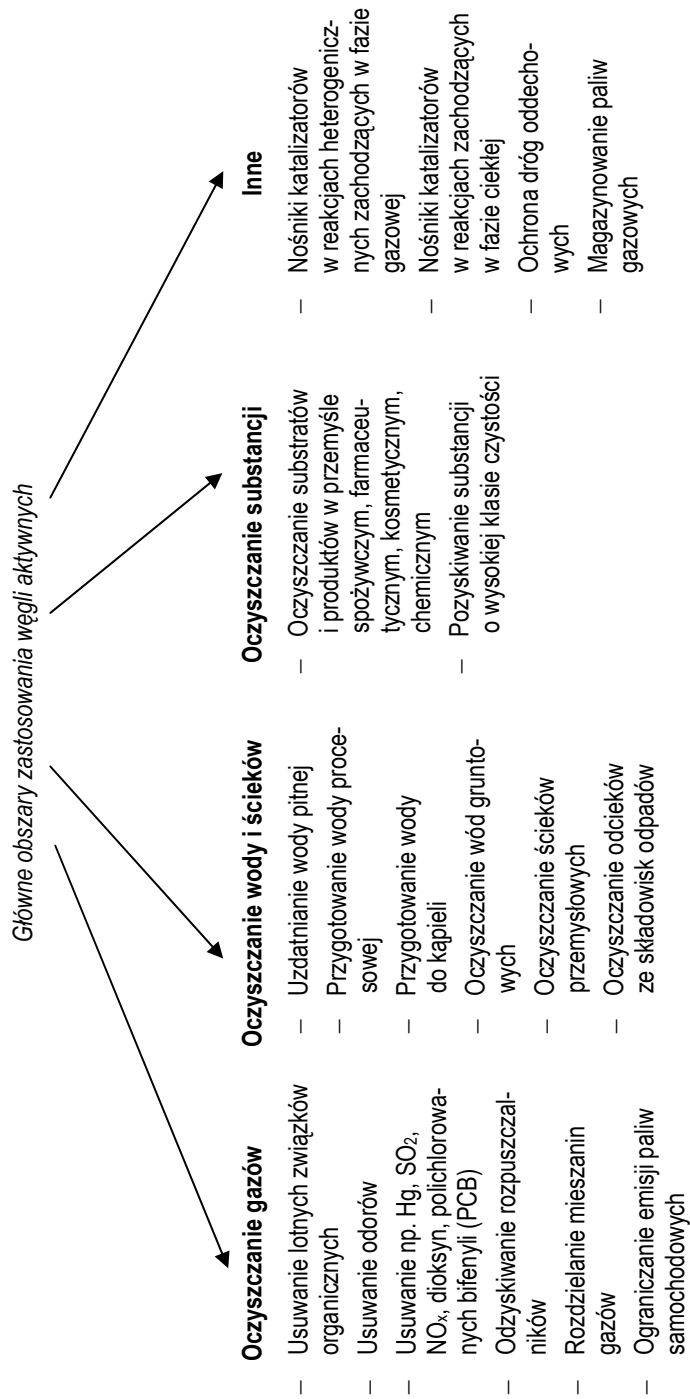
- oczyszczanie gazów,
- oczyszczanie wód i ścieków,
- pozyskiwanie substancji o wysokiej czystości,
- syntezy organiczne, gdzie pełnią rolę katalizatorów lub nośników katalizatorów,
- magazynowanie paliw gazowych.

2.3.1. Wykorzystanie węgla aktywnych jako sorbentów w procesach oczyszczania gazów

Jednym z głównych obszarów zastosowania węgla aktywnych, obejmującym ok. 20% produkcji, jest oczyszczanie gazów, a przede wszystkim wykorzystywanie ich do:

- *usuwania lotnych związków organicznych ze strumieni gazów* – pochodzących z przemysłu chemicznego, farmaceutycznego, przetwórstwa surowców naturalnych, rafinerii, przemysłu wyrobów metalowych, produkcji farb i lakierów, przemysłu tekstylnego, drukarskiego, elektronicznego i wielu innych [1-7, 9-13, 53],
- *dezodoryzacji powietrza* [4, 6, 7, 9,] – do usuwania z powietrza takich zanieczyszczeń, jak: siarkowodór, kwas masłowy, kwas palmitynowy, kwas stearynowy, kwas walerianowy, alkohol furfurylowy, nikotyna, pirydyna, fenole, amoniak, aminy, merkaptany,
- *odsiarczania spalin* – realizowanego jako adsorpcja SO₂ na węglu aktywnym lub jako katalityczne utlenianie ditlenku siarki do tritlenku siarki, a następnie sorpcja powstałego w obecności wody kwasu siarkowego(VI) [15-17]. Metoda ta jest stosowana do usuwania SO₂ z dużych objętości gazów odlotowych o niskim stopniu zanieczyszczenia,
- *usuwania tlenków azotu* – najczęściej w połączeniu z procesem odsiarczania spalin [1-7, 11, 16, 18, 19],
- *odzyskiwania rozpuszczalników* – takich jak benzyny, benzen, ksylen, toluen, aceton, niższe alkohole, chloropochodne węglowodorów [3, 7, 9-13],
- *rozdzielania mieszanin gazów* [1, 3, 7, 10, 11] – głównie w celu ich oczyszczenia przed dalszym wykorzystaniem,
- *oczyszczania gazów odlotowych ze spalarni odpadów* [20-22] – jest to obecnie jeden z ważniejszych (choć stosunkowo nowych) obszarów zastosowań węgla aktywnych,
- *ograniczania emisji par paliw samochodowych* [10, 23] – sorpcja na węglach aktywnych wykorzystywana jest do ograniczania emisji benzyn, zarówno podczas transportu, magazynowania, jak i dystrybucji paliw.

W tabeli 2.3 przedstawiono charakterystykę wybranych węgla aktywnych produkowanych w Polsce lub importowanych do Polski i przykłady ich zastosowania.



Rys. 2.3. Przegląd głównych obszarów zastosowań węgla aktywnych

Tabela 2.3. Charakterystyka wybranych węgli aktywnych produkowanych w Polsce lub importowanych do Polski i przykłady ich zastosowania (wg danych producenta na podstawie materiałów reklamowych firm GRYFSKAND, CARBON, NORIT)

1	2	3	4	5	6
Symbol węgla aktywnego	Postać węgla aktywnego	Powierzchnia właściwa, m ² /g	Objętość porów, cm ³ /g	Liczba jodowa	Obszar zastosowania
GRYFSKAND					
WDekstra	granulowany	953	1,02	920	Do usuwania z wody zanieczyszczeń organicznych, pestycydów, detergentów, do dechloracji wody, poprawy smaku i zapachu
W1	granulowany	900-1000		850-950	Do usuwania z wody zanieczyszczeń organicznych, pestycydów, detergentów, do dechloracji wody, poprawy smaku i zapachu
N-C II	granulowany			min. 750	Adsorpcja z fazy ciekłej, oczyszczanie i dezodoryzacja wody
AG –5	granulowany	950-1050	0,8 –0,9	900-1000	Oczyszczanie wody do celów spożywczych i medycznych
CW –14 (kk)	ziarnisty	650-750	1,2-1,8	750-850	Oczyszczanie wody i ścieków, procesy odbarwiania, klarowania i dezodoryzacji cieczy
CWZ-22 (kk)	ziarnisty	800-950	1,5-2,0	850-1000	Oczyszczanie wody i ścieków, procesy odbarwiania, klarowania i dezodoryzacji cieczy
CWZ-22	pylisty	800-950		850-1000	Do rafinacji cukru, odbarwiania soli nieorganicznych, do produkcji kosmetyków i środków piorących, do uzdatniania wody pitnej
CWZ-30	pylisty	900-1100		900-1100	Do rafinacji cukru, odbarwiania soli nieorganicznych, do produkcji kosmetyków i środków piorących, do uzdatniania wody pitnej
CWZ-14	pylisty	650-750		750-850	Do rafinacji cukru, odbarwiania soli nieorganicznych, do uzdatniania wody pitnej
CWZ-11	pylisty	600-700		700-750	W przemyśle spożywczym oraz do uzdatniania wody i oczyszczania ścieków
CARBON					
Węgiel aktywny 0,6-2,4 mm	ziarnisty	1050		min. 1000	Uzdatnianie wody pitnej, odolejanie kondensatów, odfuszczenie, odbarwianie, dezodoryzacja, oczyszczanie i regeneracja kąpieli galwanicznych
BA 10	ziarnisty	950		900	Odysk rozpuszczalników, dezodoryzacja, oczyszczanie gazów, może być stosowany w fazie ciekłej
CWH-11, Carbopol H-4 m	pylisty			650	Przemysł spożywczy – odbarwianie, dezodoryzacja
CWS-22	pylisty			850	Odbarwianie i oczyszczanie artykułów spożywczych, leków, kwasów organicznych i nieorganicznych, fotochemikaliów, oczyszczanie i regeneracja kąpieli galwanicznych

1	2	3	4	5	6
NORIT					
50C AG 1 impregnowany Ag 0,3% wag.	granulowany	1050		1050	Oczyszczanie i dechloracja wody pitnej
ROZ 3	granulowany				Do usuwania związków siarki z gazów oraz powietrza pochodzącego z oczyszczalni ścieków
RBHG 3 impregnowany siarką 10% wag.	granulowany				Do usuwania par rtęci z gazu ziemnego, powietrza, wodoru i innych gazów
RGG	granulowany				Do usuwania arsenowodoru i fosforowodoru
GL 5	granulowany				Do usuwania dioksyn i rtęci
RBAA	granulowany				Do usuwania węglowodorów, SO ₂ , NO _x
RKJ/TEDA R2030	granulowany	675			Do usuwania radioaktywnego jodu, kryptonu i ksenonu
RX Extra	granulowany	1250			Do celów katalitycznych
ROW 08	granulowany	679			Do oczyszczania gazów

2.3.2. Zastosowanie węgla aktywnych w procesach zachodzących w fazie ciekłej

Najstarszym, a zarazem najszerszym obszarem zastosowania, zarówno pyłowych, jak i granulowanych węgla aktywnych, jest ich wykorzystanie w licznych procesach przebiegających w fazie ciekłej, obejmujących zarówno sorpcję, jak i katalizę. Około 34% całej produkcji węgla aktywnych znajduje zastosowanie w przemyśle cukrowniczym [3] na potrzeby odbarwiania i oczyszczania syropów cukrowych (na węglach aktywnych usuwane są melanoidyny, karmele, polifenolowe kompleksy żelaza oraz występujące w śladowych ilościach sole niektórych metali), jak również w przemyśle spożywczym do oczyszczania olejów jadalnych i tłuszczu, i usuwania aldehydów z alkoholu etylowego. Ponad 5% produkowanych węgla aktywnych wykorzystywanych jest w przemyśle farmaceutycznym i medycynie na potrzeby oczyszczania preparatów farmaceutycznych, jako składniki leków oraz środki lecznicze (np. produkowany przez firmę GRYFSKAND węgiel Carbo medicinalis), jak również jako sorbenty do oczyszczania krwi [1, 2, 4]. Ponieważ zagadnienie wykorzystania węgla aktywnych w przemyśle spożywczym, farmaceutycznym, kosmetycznym oraz w medycynie znacznie wykracza poza ramy niniejszej pracy, z tego względu nie będzie szerzej omawiane.

Jednym z najważniejszych obszarów wykorzystania węgla aktywnych, zużywającym ponad 23% ich produkcji, jest oczyszczanie wód i ścieków [1-6, 24-36]. Rosnące wymagania wobec jakości wody pitnej, jak i ścieków odprowadzanych do wód lub do ziemi [70, 71] wymuszają włączenie procesów sorpcji do technologii oczyszczania wód i ścieków. Przykładem jednostek wykorzystujących węgiel aktywny są praktycznie wszystkie duże stacje uzdatniania wody, jak np. w Dzieńkowicach, Goczałkowicach, Warszawie, Wrocławiu, Zielonej Górze, Białymstoku i wielu innych miastach. Węgiel aktywny wykorzystywany jest również do oczyszczania wód pochodzących z niektórych źródeł geotermalnych, co daje możliwość wykorzystania ich do celów leczniczych i w kąpieliskach.

Zagadnienia dotyczące zastosowania węgla aktywnych do usuwania zanieczyszczeń organicznych (wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, chlorowcopochodnych organicznych, pestycydów, detergentów, kwasów humusowych, fenoli i chlorofenoli, ropopochodnych) i nieorganicznych (np. jonów metali, cyjanoków, ClO₂, azotanów) były i nadal są przedmiotem ogromnego zainteresowania badaczy, czego efektem jest niezwykle bogata w tym zakresie literatura. Proces sorpcji i wymiany jonowej na węglach aktywnych jest zagadnieniem opisanym praktycznie w każdym podręczniku dotyczącym oczyszczania wód i ścieków [24, 25], w monografiach poświęconych tematyce węgla aktywnych [1, 4, 5, 64] oraz w innych licznych publikacjach. Dowodem szerokiego zainteresowania tym zagadnieniem jest również to, że ponad połowa prac prezentowanych na cyklicznych konferencjach organizowanych przez Politechnikę Częstochowską, a poświęconych w całości zastosowaniu węgla aktywnych w ochronie środowiska i w przemyśle, dotyczy problematyki sorpcji zanieczyszczeń z roztworów wodnych.

2.3.3. Przykłady zastosowania węgla aktywnych jako nośników katalizatorów

Węgle aktywne znajdują szerokie zastosowanie jako katalizatory i nośniki katalizatorów reakcji zachodzących zarówno w fazie gazowej, jak i ciekłej [1, 4, 5, 38-42]. Ich przewaga nad innymi nośnikami, takimi jak tlenek glinu lub żele krzemionkowe, wynika z faktu, że:

- dzięki specyficznej budowie chemicznej powierzchni i właściwościom kwasowo-zasadowym węgle aktywne posiadają zdolność do inicjowania interakcji metal – nośnik zwiększając aktywność układu katalitycznego,
- spośród wszystkich nośników węgiel aktywny zapewnia największy stopień dyspersji metali,
- z uwagi na rozwiniętą powierzchnię właściwą zapewnia zdeponowanie odpowiednio dużej ilości fazy aktywnej; dla węgla aktywnych w odniesieniu do metali szlachetnych stanowi to od 0,1-30% wag., podczas gdy dla Al_2O_3 zaledwie 0,1-5% wag.,
- struktura porowata węgla aktywnych zapewnia rozmieszczenie metalu w porach nośnika, co z jednej strony ogranicza wydajność reakcji na skutek utrudnionej dyfuzji, ale jednocześnie katalizator taki jest bardziej odporny na zatrucie, a to wydłuża czas jego pracy,
- węgle aktywne są bierne chemicznie,
- możliwa jest regeneracja katalizatorów lub odzysk metali.

Wymienione cechy węgla aktywnych jako nośników katalizatorów sprawiają, że ich zastosowanie staje się coraz większe, a co za tym idzie coraz więcej będzie odpadów do zagospodarowania.

Zastosowanie katalizatorów na bazie węgla aktywnych w procesach zachodzących w fazie gazowej

W tabeli 2.4 podano przykłady zastosowania węgla aktywnych jako nośników katalizatorów reakcji zachodzących w fazie gazowej.

Tabela. 2.4. Wybrane przykłady reakcji zachodzących w fazie gazowej w obecności katalizatorów węgiel aktywny – związki metali

Czynnik impregnujący		Obszar zastosowania	Literatura
Substancja	Zawartość % wag.		
HgCl ₂	5	Synteza chlorku winylu	44, 47
(CH ₃ COOH) ₂ Zn	30-36	Synteza octanu winylu	43, 45, 46
Pt lub Ni, Mo, Ni-MoSO ₄	1-15	Hydrodehalogenizacja chlorobenzenu	72,73
V ₂ O ₅		Odwodornienie izopropylbenzenu	74
Cr ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ -Co, Cr ₂ O ₃ -Ni,		Konwersja cykloheksanu	75
Tlenki żelaza	10	Katalityczno-adsorpcyjne usuwanie z powietrza śladowych ilości: H ₂ S, merkaptanów	76
Jodek potasu	1-5	Katalityczno-adsorpcyjne usuwanie z powietrza śladowych ilości: SO _x , NO _x , H ₂ S, PH ₃ , Hg, AsH ₃ , radioaktywnego jodu i jodku metylu,	15
Tlenki wanadu łączone z tlenkami Mg, Ba, Pb, Cu, Fe	4 (dla każdego metalu)	Ograniczaniem emisji tlenków węgla do atmosfery	77
Pt-Sn	Pt-1, Sn-0,25-0,5	Uwodornienie benzenu, utlenianie CO	78

Wśród innych ważnych przykładów, nie wymienionych wcześniej, należy wskazać również:

1. Wykorzystanie tych katalizatorów jako wypełnienie w sprzęcie ochrony dróg oddechowych – w tym przypadku fazę aktywną katalizatora stanowią związki miedzi, chromu, srebra, cynku, potasu, sodu, kobaltu, manganu, wanadu, molibdenu, a także substancje organiczne, jak pirydyna oraz aminy aromatyczne [1, 79-85]. Najszersze zastosowanie znalazł katalizator chromowo-miedziowy o właściwościach ochronnych wobec cyjanowodoru, chlorocyjanu i arsenowodoru. W świeżym impregnacie znajduje się 7-10% wag. miedzi, ok. 2% wag. chromu i 0,05-0,1% wag. srebra. Wśród innych katalizatorów wykorzystywanych jako wypełnienia w sprzęcie ochrony dróg oddechowych wymienić należy [80]:
 - hopkalit, złożony z drobnokrystalicznych tlenków CuO (40% wag.), MnO₂·H₂O (60% wag.) oraz żeli krzemionkowych nasyconych CaCl₂ lub ZnCl₂ – służący do ochrony dróg oddechowych przed tlenkiem węgla,
 - kupramit zawierający siarczan(VI) miedzi – służący do ochrony przed amoniakiem. Trudno oszacować jak duża jest produkcja omawianych katalizatorów. Informacje na ten temat objęte są najczęściej tajemnicą wojskową lub handlową. Można jednak przypuszczać, że rynek tych impregnatów jest olbrzymi, ponieważ sprzęt ochrony dróg oddechowych jest wykorzystywany zarówno w sprzęcie wojskowym, jak i cywilnym, a ilość potencjalnych sytuacji, w których może być potrzebny wciąż się poszerza.

2. Wykorzystanie węgla aktywnych impregnowanych siarką, chlorem lub jodkiem potasu do usuwania rtęci ze strumienia gazów odlotowych z przemysłu chemicznego, przetwórstwa metali kolorowych – cynku, ołowiu, miedzi, arsenu, wolframu, a także z procesów spalania paliw stałych, jak i gazowych [22, 86-91].
3. Badania nad wykorzystaniem węgla aktywnych impregnowanych metalami szlachetnymi lub tlenkami Co, Ni, Fe, Cu, Ce, V, Mn w reakcjach redukcji tlenku azotu do azotu z wykorzystaniem amoniaku, rozkładu NO, a także utleniania NO do NO₂ [92-95].
4. Wykorzystanie węgla aktywnych impregnowanych jodkiem potasu, trijodkiem potasu lub trietylenodiaminą do ochrony przed radionuklidami głównie jodu, kryptonu i ksenonu [96, 97].

Zastosowanie węgla aktywnych jako nośników katalizatorów syntez organicznych przebiegających w fazie ciekłej

Granulowane węgle aktywne impregnowane związkami metali ciężkich znajdują zastosowanie w przemysłowej syntezie organicznej prowadzonej w fazie gazowej. Natomiast w przypadku reakcji zachodzących w fazie ciekłej powszechnie wykorzystuje się sproszkowane węgle aktywne impregnowane metalami szlachetnymi, jak platyna (ok. 30% tej grupy katalizatorów), pallad, iryd, ruten lub rod [37, 98-103]. Katalizatory te wykorzystywane są w procesach rozkładu związków organicznych, redukcji, utlenienia, uwodornienia wiązań wielokrotnych, w reakcjach przebiegających z rozerwaniem wiązania węgiel – tlen, węgiel – azot, a także w procesach dekarbonizacji. W tabeli 2.5 przedstawiono przykłady najważniejszych reakcji przebiegających z udziałem omawianych katalizatorów. Reakcje te są wykorzystywane w skali przemysłowej, między innymi do produkcji preparatów farmaceutycznych i agrochemicznych.

Tabela 2.5. Przykłady najważniejszych reakcji przebiegających z udziałem katalizatorów węgiel aktywny – metal szlachetny, wg [37]

Reakcja przemiany	Metal – katalizator			
	Pd	Pt	Ru	Rh
Monoolefin w alkanę	X	X	X	x
Diolefin w monoolefinę	X			
Cykloheksenu do cykloheksanu	X	X		X
Alkinów do alkanów	X			
Uwodornienia pierścienia aromatycznego	X	X	X	X
Uwodornienia pierścienia pirydynowego	X		X	X
Aldehydów alifatycznych do alkoholi		X	X	
Aldehydów aromatycznych do alkoholi	X	X		
Alifatycznych ketonów do alkoholi			X	
Aromatycznych ketonów do alkoholi	X	X		
Nitropochodnych alifatycznych do amin pierwszorzędowych	X	X		x
Nitropochodnych aromatycznych do aniliny	X	X		
Nitrozopochodnych aromatycznych do aniliny	X	X		
Hydrazonów do hydrazyn	X	X		
Imin do amin	X	X		
Nitropochodnych aromatycznych do p-aminofenoli		X		
Nitryli alifatycznych do amin pierwszorzędowych	X	X		X
Nitryli alifatycznych do amin drugorzędowych	X			X
Nitryli alifatycznych do amin trzeciorzędowych	X	X		
Nitryli aromatycznych do amin pierwszorzędowych	X	X		
Nitryli aromatycznych do amin drugorzędowych		X		X
Nitryli aromatycznych do amin trzeciorzędowych	X	X		
Redukujące alkilowanie	X	X		
Redukująca aminacja	X	X		
Hydrodehalogenizacja	X	X		
Utlenianie alkoholi	X	X		
Dehydrohalogenizacja	X	X		
Reakcja Rosenmunda	X			
Debenzylacja	X			
Rozpad wiązania węgiel-tlen	X	X		
Rozpad wiązania węgiel-azot	X	X		
Synteza hydroksyloaminy	X	X		
Dekarbonylacja	X			
Utwardzanie tłuszczów	X			

3. Regeneracja zużytych węgli aktywnych

Naturalną konsekwencją zastosowania węgla aktywnych jest to, że po wykorzystaniu stają się odpadem, który musi być odpowiednio zagospodarowany. Najkorzystniejszym kierunkiem unieszkodliwiania odpadów, zarówno z punktu widzenia społecznego, ekonomicznego, wymogów prawnych, jak i ochrony środowiska, jest ich utylizacja i recykling. Spalanie oraz składowanie odpadów winno być traktowane jako rozwiązanie ostateczne, realizowane wówczas, gdy inne nie mogą być zastosowane. W odniesieniu do takiej grupy odpadów jakimi są zużyte węgle aktywne, ich ponowne wykorzystanie po odpowiedniej obróbce, jak i odzyskiwanie zaadsorbowanych substancji, jest możliwe i jak najbardziej wskazane.

Jedną z najważniejszych zalet węgla aktywnego sprawiającą, że jest on konkurencyjnym sorbentem w stosunku do innych materiałów porowatych jest to, że może być poddawany wielokrotnej regeneracji nie tracąc przy tym swoich zdolności sorpcyjnych [1, 7, 58, 104-109]. W wielu procesach technologicznych (np. oczyszczanie gazów, oczyszczanie wód) wykorzystanie granulowanego węgla aktywnego jest uzależnione od możliwości jego regeneracji i powtórnego wykorzystania. Ilość cykli regeneracji, jakie może przejść zużyty węgiel aktywny zachowując wciąż swoją zdolność sorpcyjną, jest uzależniona od typu węgla, obszaru jego wykorzystania oraz okresu pracy pomiędzy kolejnymi regeneracjami.

Zapotrzebowanie na regenerację zużytych węgli aktywnych rośnie w miarę wzrostu jego wykorzystania głównie w ochronie środowiska. Z tego też względu praktycznie wszystkie firmy produkujące węgle aktywne wskazują na możliwość jego regeneracji. Wykaz największych firm zajmujących się regeneracją węgla aktywnych przedstawiono w tabeli 3.1. Jak wynika z tych danych w 1997 r. regeneracji poddano ponad 87,7 tys. ton zużytych węgla aktywnych, co stanowiło ok. 13% węgla wyprodukowanego. Należy jednak dodać, że ilość zregenerowanego węgla aktywnego w 1999 r. wzrosła o ponad 15 tys. ton w stosunku do roku 1994 r. Największe zdolności regeneracyjne posiada firma Calgon Carbon, regenerująca ponad 45 tys. ton węgla na rok. Wszystkie firmy zapowiadają uruchomienie nowych punktów regeneracji zużytych węgli aktywnych różnego typu na zamówienie klientów.

Pierwsza przemysłowa regeneracja została przeprowadzona w 1828 roku i polegała raczej na spalaniu węgla niż na regeneracji w dzisiejszym znaczeniu [105]. We współczesnym rozumieniu proces regeneracji węglowych sorbentów i katalizatorów powinien zapewnić:

- przywrócenie właściwości sorpcyjnych i katalitycznych, tzn. doprowadzić do odtworzenia struktury porowatej oraz chemizmu powierzchni porównywalnych z pierwotnymi lub nawet korzystniejszych,
- pełne zagospodarowanie powstających w procesie regeneracji odpadów wtórnych,

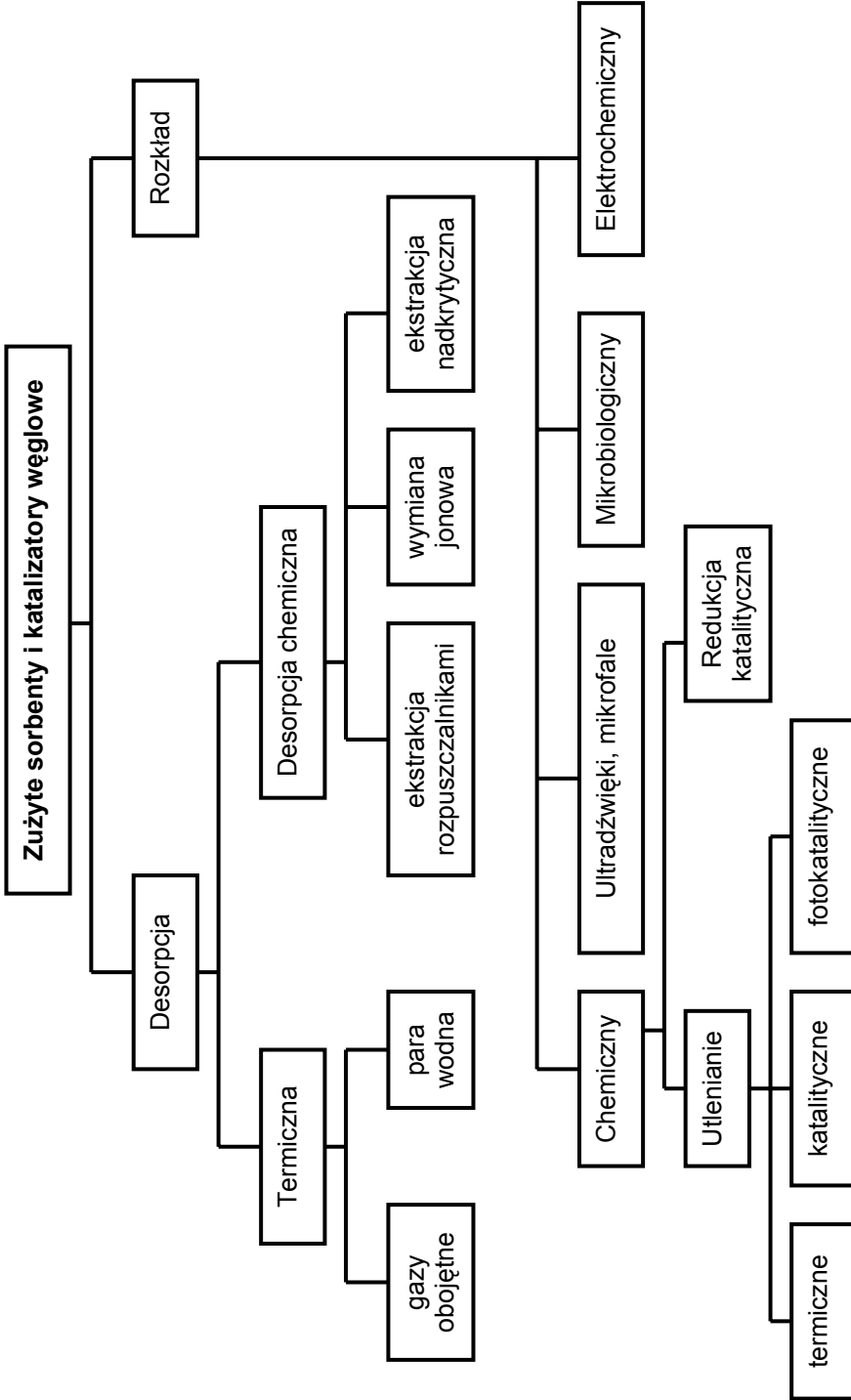
- zysk ekonomiczny, tzn. pełne koszty regeneracji powinny być niższe od kosztów wytwarzania świeżego węgla aktywnego, składowania odpadów lub spalania,
- niskie straty węgla aktywnego.

Realizacja tak rozumianego procesu regeneracji zużytych węgla aktywnych jest możliwa przy zastosowaniu jednej z obecnie stosowanych metod (rys. 3.1), które można podzielić na:

- metody termiczne,
- metody chemiczne: jonowymienne, ekstrakcyjne, utleniania na mokro,
- metody utleniania i redukcji katalitycznej,
- metody elektrochemiczne,
- metody biologiczne,
- mieszane i inne.

Tabela 3.1. Wykaz największych firm zajmujących się regeneracją węgla aktywnych (dane za rok 1997), wg [58]

Kraj/Firma	Szacunkowa wielkość regeneracji, tony/rok
Belgia Chemviron Carbon	15000
Francja Pica	2000
Niemcy AUG	5500
Japonia Calgon Carbon Far East	3000 (do roku 2000 przewidywano dwukrotny wzrost)
Futamura Chemical	7000
Industry Mitsubishi Chemicals	2000
Sankyo Sangyo	3000 (planowany wzrost)
Takeda Chemical Industries	6000 (planowany wzrost)
Meksyk Nobrac Mexicana	1200
Wielka Brytania Chemviron Carbon	4000
Purton Carbons	3000
USA Barnebey and Sutcliffe	> 8000
Calgon Carbon	23000
Norit America	> 5000



Rys. 3.1. Wykaz technik regeneracji zużytych węgla aktywnych, wg [105]

3.1. Regeneracja termiczna zużytych węgla aktywnych

Proces regeneracji zużytych sorbentów węglowych (również impregnowanych), mający na celu przywrócenie im pierwotnych właściwości sorpcyjnych i ponowne wykorzystanie zregenerowanych węgla w tym samym lub innym procesie, polega zasadniczo na usunięciu zaadsorbowanych substancji. Proces ten może być realizowany drogą desorpcji lub rozkładu zaadsorbowanych substancji.

W przypadku węgla aktywnych wykorzystywanych w procesie sorpcji z fazy gazowej, przebiegającej według mechanizmu adsorpcji fizycznej, pochłanianie zanieczyszczeń (lub substancji, które należy odzyskać ze strumienia gazów), a następnie regenerację zużytych sorbentów węglowych można rozpatrywać jako następujące po sobie cykle sorpcji i desorpcji [7, 106, 110-117], które mogą być realizowane jako:

- cykl ze zmienną temperaturą *TSA* (*Temperature Swing Adsorption*),
- cykl z przepłukiwaniem złoża gazem obojętnym *I-P* (*Inert-Purge*),
- cykl z wypieraniem zaadsorbowanego składnika ze złoża przez składnik lepiej sorbujący się *D-P* (*Displacement-Purge*).

3.1.1. Regeneracja termiczna zużytych węgla aktywnych po sorpcji zanieczyszczeń z fazy gazowej

Cykl ze zmienną temperaturą (TSA)

Jednym z najpowszechniej stosowanych sposobów regeneracji zużytych węgla aktywnych jest ogrzewanie złoża sorbentu, w wyniku czego następuje desorpcja zaadsorbowanych zanieczyszczeń [7, 106, 108, 110, 113]. W tym przypadku podstawą regeneracji jest różnica w chłonności sorpcyjnej węgla aktywnych w różnych temperaturach (*Temperature Swing Adsorption*). Ilość adsorbentu pochłaniana w każdym cyklu sorpcji-desorpcji odpowiada różnicy wielkości adsorpcji danej substancji w dwóch temperaturach: wyższej dla regeneracji i niższej dla adsorpcji.

W zależności od tego, czy proces sorpcji prowadzony jest w adsorberach z warstwą nieruchomą czy też ruchomą, regeneracja realizowana jest okresowo lub w sposób ciągły. W przypadku warstw nieruchomych adsorber pracuje aż do momentu osiągnięcia stanu odpowiadającego punktowi przebiccia złoża. Wówczas przerwany zostaje dopływ gazu zanieczyszczonego i rozpoczyna się cykl regeneracji warstwy.

W przypadku procesu sorpcji w adsorberach z warstwą ruchomą adsorbent w sposób ciągły cyrkuluje przez strefę sorpcji i regeneracji. Węgiel aktywny przemieszcza się w dół kolumny, natomiast zanieczyszczony gaz wprowadzany jest przeciwnie. Nasycony węgiel aktywny trafia w obszar desorpcji w dolnej strefie adsorbera, gdzie uwalniane gazy kierowane są do kondensacji. Gorący wilgotny adsorbent opuszczający strefę adsorbera transportowany jest strumieniem

chłodnego i suchego powietrza do górnej części kolumny sorpcyjnej, gdzie ziarna adsorbentu są suszone i chłodzone i wracają do strefy sorpcji.

Cykl z przepłukiwaniem złoża sorbentu gazem

Metodą regeneracji, często stosowaną w stosunku do zużytych węgli aktywnych, jest przepłukiwanie złoża gazem obojętnym (*Inert-Purge*) [7, 106]. Strumień przepływającego gazu powoduje obniżenie ciśnienia cząstkowego zaadsorbowanego składnika, a tym samym sprzyja desorpcji. Przy podawaniu dostatecznie dużej ilości gazu desorbującego adsorbat może być w znacznym stopniu usunięty. Bardzo często proces ten realizowany jest w połączeniu z cyklem TSA, gdzie ogrzewanie złoża zużytego węgla aktywnego dokonywane jest przegrzaną parą wodną lub gorącymi gazami.

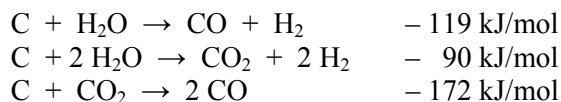
Cykl z wypieraniem zaadsorbowanego składnika ze złoża przez składnik lepiej sorbujący się (*Displacement-Purge D-P*)

Przykładem regeneracji D-P jest działanie na nasycone złożo węgla aktywnego strumieniem gorących gazów, a przede wszystkim przesyconą parą wodną o temp. 923-1250 K [7, 106, 116, 117]. Para wodna wypiera zaadsorbowane substancje, które równocześnie kondensują w nadmiarze pary. Po regeneracji wodę z adsorbentu usuwa się za pomocą strumienia gorącego powietrza. Metoda ta jest szczególnie przydatna do odzyskiwania lotnych rozpuszczalników, nie ulegających hydrolizie ani polimeryzacji, trudno rozpuszczalnych w wodzie. Zapotrzebowanie na parę wodną w procesie regeneracji jest zróżnicowane i zależy od rodzaju zanieczyszczeń. Jak podaje Warych [7], może wynosić od 1-4 kg/kg desorbowanego składnika.

3.1.2. Regeneracja termiczna zużytych węgli aktywnych po sorpcji zanieczyszczeń z fazy ciekłej

Regeneracja węgli aktywnych wykorzystywanych do sorpcji zanieczyszczeń z fazy ciekłej zasadniczo odnosi się do węgli zużytych w procesach uzdatniania wody. Z uwagi na to, że węgle te nasycone są głównie substancjami organicznymi, najczęściej stosowaną metodą regeneracji jest regeneracja termiczna. Proces ten, stosunkowo szeroko opisany w literaturze [1, 104, 105, 107, 118-128], obejmuje następujące etapy (rys. 3.2):

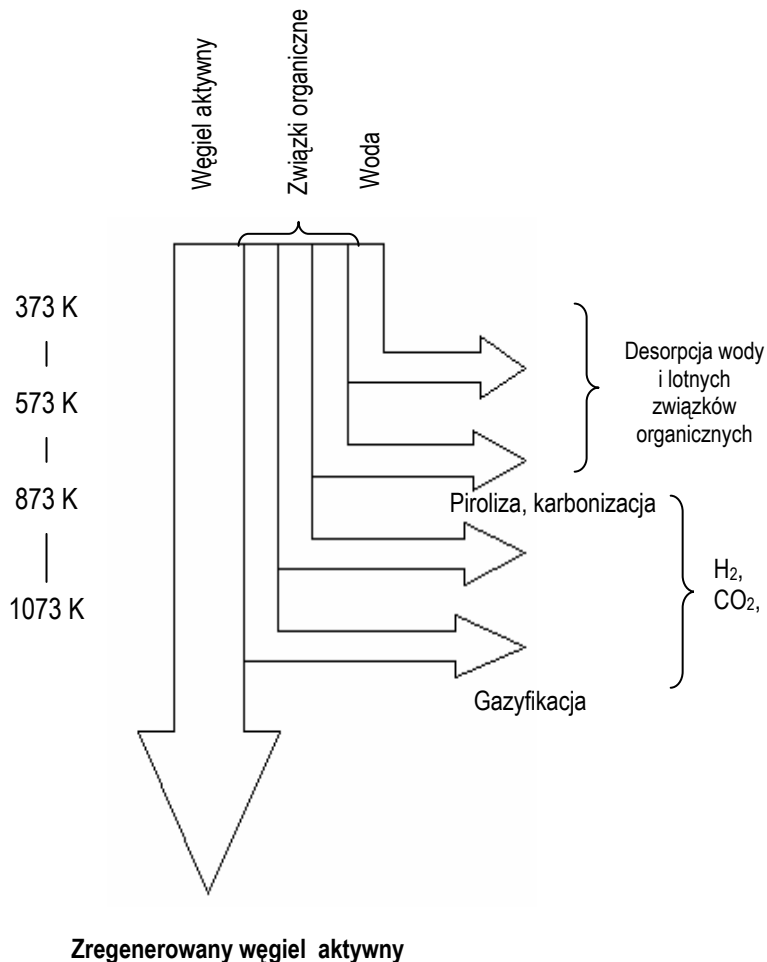
- suszenie (373 K),
- desorpcję lotnych związków organicznych (383-523 K),
- rozkład termiczny związków organicznych (473-973 K) z wytworzeniem takich gazów, jak: H₂O, CO₂, CO, CH₄, H₂ i in., oraz pirolizę nielotnych substancji organicznych i karbonizację pozostałości po pirolizie,
- gazyfikację zwęglonych substancji (> 1073 K) – w tych warunkach zachodzi proces zgazowania węgla pirolitycznego w endotermicznej reakcji pomiędzy parą wodną i węglem oraz pomiędzy ditlenkiem węgla i węglem:



Najczęściej właścicielem instalacji do regeneracji jest producent węgla aktywnych. W Polsce przykładem tego jest zarówno firma GRYFSKAND, jak i CARBON, które posiadają własne instalacje do regeneracji zużytych węgla aktywnych (nawet w ofercie handlowej tych firm zaznaczone jest, które z węgla mogą być tej regeneracji poddawane). Jak podaje Zamłyński [107], Zakład Produkcji Węgla Aktywnych GRYFSKAND w Hajnówce opracował własną technologię regeneracji węgla aktywnych. Proces ten prowadzony jest dwustopniowo w piecach obrotowych w temp. maksymalnej 973 K, przy zachowaniu atmosfery o ściśle określonym składzie. W pierwszym etapie zużyty węgiel aktywny poddawany jest trwającej ok. 60 min tzw. regeneracji wstępnej w piecu obrotowym pracującym w przeciwnym kierunku. Następnie węgiel trafia na okres ok. 120 minut do pieca, gdzie w układzie współprądowym zachodzi proces zasadniczej regeneracji. Niższa niż w przypadku klasycznej regeneracji termicznej temperatura procesu z jednej strony zmniejsza prawdopodobieństwo zniszczenia struktury węgla aktywnego, a równocześnie zapewnia obniżenie zużycia energii. Proponowane warunki procesu zapewniają osiągnięcie wysokiej efektywności regeneracji i wydajności objętościowej przy niskich stratach węgla pierwotnego i nieznacznym spadku wytrzymałości. Właścicielem instalacji do regeneracji zużytych węgla aktywnych o wydajności ok. 2 tys. ton/rok jest również ZUW „Dzieńkowice”. Dokładny opis tej instalacji można znaleźć w pracach Nowoka i Dębowskiego [121, 122].

Należy podkreślić, że proces termicznej regeneracji zużytych węgla aktywnych nierozdzielnie łączy się ze znacznymi stratami węgla, sięgającymi nawet do 15% wag., co jest efektem nie tylko procesu utleniania, ale również ścierania się węgla, odpadu podziarna, strat związanych z załadunkiem i wyładunkiem filtrów węglowych. Straty te są jednak rekompensowane wysoką zdolnością adsorpcyjną zregenerowanych węgla aktywnych, co sprawia, że proces regeneracji jest ekonomicznie opłacalny. Szacunkowe koszty regeneracji w ZUW „Dzieńkowice” wynoszą 30-40% ceny węgla świeżego [122].

Proces termicznej regeneracji węgla aktywnych, choć realizowany na skalę przemysłową, ma istotne ograniczenia. Przede wszystkim może być wykorzystany tylko w stosunku do węgla aktywnych nasyconych związkami organicznymi i jest ekonomicznie opłacalny jedynie w przypadku dużych instalacji. Metoda ta nie znajduje zastosowania w przypadku węgla aktywnych nasyconych związkami metali lub gdy uwalniane substancje mogą być korozyjne w stosunku do instalacji. Kolejnym istotnym ograniczeniem tej metody regeneracji są jej stosunkowo wysokie koszty wynikające z energochłonności procesu, kosztów utrzymania i eksploatacji odrębnych instalacji, transportu oraz strat węgla aktywnego.



Rys. 3.2. Etapy regeneracji termicznej węgla aktywnych po sorpcji zanieczyszczeń organicznych z fazy ciekłej

Z uwagi na stopniową utratę zdolności sorpcyjnych węgla aktywnych po kolejnych cyklach regeneracyjnych i utratą masy, sorbent ten po pewnym czasie musi być wymieniany na świeży, co generuje koszty nie tylko związane z zakupem, ale również np. z przestojem instalacji. Istotną jednak zaletą regeneracji termicznej jest jej wysoka efektywna robocza wydajność. To sprawia, że metoda ta znajduje szerokie zastosowanie, szczególnie w przypadku niskich stężeń zanieczyszczeń w zużyтым węglu aktywnym, a jak wskazuje praktyka i dane literaturowe najczęściej jest to najlepsza dostępna opcja.

3.2. Katalityczna regeneracja zużytych węgla aktywnych

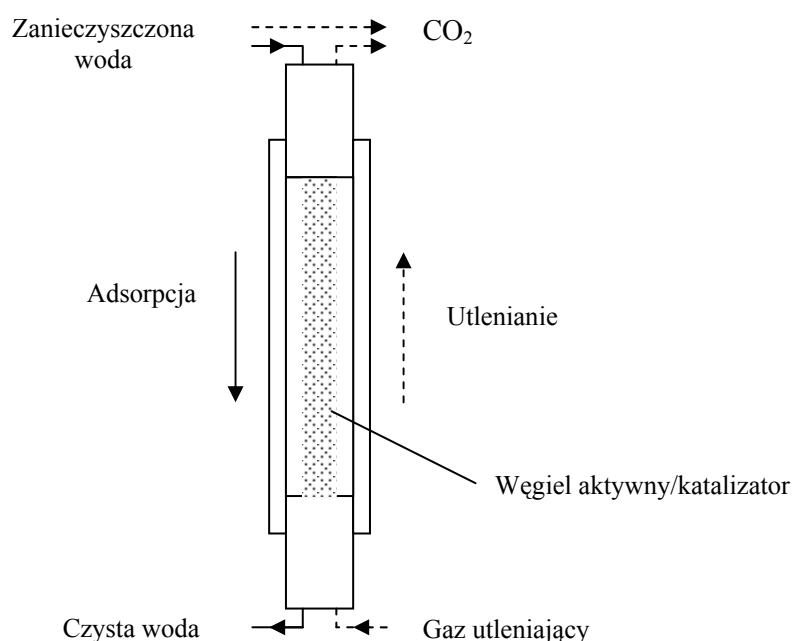
Regeneracja katalityczna zużytych węgla aktywnych to proces przywracania im zdolności sorpcyjnych drogą utlenienia (najczęściej nasyconą parą wodną) lub redukcji zaadsorbowanych zanieczyszczeń organicznych. Proces ten może być poprzedzony desorpcją, po której następuje proces katalityczny lub przebiegać bezpośrednio na adsorbencie węglowym, na powierzchni którego znajduje się katalizator [129-139]. Katalizator osadzony na nośniku węglowym pełni w tym procesie podwójną rolę, tzn. występuje jako czynnik ułatwiający lub przyspieszający sorpcję zanieczyszczeń z roztworu, a jednocześnie jest katalizatorem w procesie regeneracji (rys. 3.3).

Metoda katalitycznej regeneracji węgla aktywnych impregnowanych metalami i zanieczyszczonych związkami organicznymi opisana została po raz pierwszy przez Nwankwo i Turka w 1975 r. [129]. Wykazali oni, że całkowite utlenienie zaadsorbowanych z fazy gazowej benzenu i styrenu na węglach aktywnych impregnowanych tlenkami Cr_2O_3 , CuO , Co_3O_4 , V_2O_5 , MoO_3 , WO_3 oraz metalami, takimi jak Pt lub Pd, było osiągane w znacznie niższych temperaturach (np. 423-523 K w obecności WO_3) niż bez udziału metali, a jednocześnie temperatura zapłonu węgla aktywnego impregnowanego została podwyższona o ok. 150 K.

Jak podają Sheituch i Matatov-Meytal [132], to Prodan i współ. jako jedni z pierwszych przeprowadzili proces regeneracji katalitycznej węgla aktywnego w tym samym złożu, w którym zachodził proces sorpcji zanieczyszczeń. Wykazali oni, że węgiel aktywny, zawierający tlenki manganu lub mieszaninę $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{CuO}$ i Al_2O_3 , wykorzystany w procesie sorpcji zanieczyszczeń organicznych z fazy ciekłej ulega regeneracji w kontakcie z utleniaczem w temp. 553-623 K ze znacznie większą wydajnością niż w wyższych temperaturach w trakcie klasycznej regeneracji termicznej, przy średniej stracie węgla poniżej 3% na cykl.

Z punktu widzenia skuteczności przebiegu procesu katalitycznego utleniania konieczne jest określenie najniższej temperatury, przy której następuje utlenienie zaadsorbowanych substancji oraz temperatury, przy której zaczyna się gazyfikacja samego złoża. Utleniająca katalityczna regeneracja węgla aktywnego może być przeprowadzona jedynie w przedziale pomiędzy tymi dwiema temperaturami. Zakres ten wyznacza się na podstawie badań derywatograficznych regenerowanych węgla aktywnych [133]. Zagadnienie to najdokładniej opisali w swoich pracach Matatov-Meytal i współ. [134-136]. Wykazali, że proces katalitycznej regeneracji węgla aktywnego impregnowanego mieszaniną Fe_2O_3 , CuO i Cr_2O_3 oraz krzemionką i nasyconego fenolem może być przeprowadzony w przedziale pomiędzy 493-513 K (temperatura utlenienia fenolu w obecności badanego katalizatora), a 593-643 K (temperatura zapłonu). Oznacza to, że w obecności katalizatora temperatura utlenienia fenolu powietrzem jest niższa o ok. 100 – 110 K w stosunku do temperatury tego procesu bez udziału układu katalitycznego. Zastosowanie przez Matatova-Meytala i współ. dla analizowanego układu temperatury regeneracji wynoszącej 543 K w atmosferze utleniającej

zapewniło praktycznie całkowite przywrócenie zdolności sorpcyjnych zregenerowanych węgli aktywnych przy zachowaniu praktycznie tej samej wielkości powierzchni właściwej. Podobne rezultaty uzyskali Rossini i Farris [137], prowadząc proces regeneracji węgla aktywnego impregnowanego Fe_2O_3 , CuO i Cr_2O_3 i nasyczonego fenolem, w fazie gazowej w temp. 513-563 K w obecności tlenu (5-20%). Tak zregenerowany węgiel aktywny nawet po 10 cyklach regeneracji charakteryzował się wysoką zdolnością sorpcyjną, podczas gdy regeneracja węgla aktywnego bez udziału katalizatora, w tych samych warunkach, pozwoliła na odtworzenie zaledwie 13-18% początkowej zdolności adsorpcyjnej.



Rys. 3.3. Schemat procesu sorpcji i katalitycznego utlenienia z wykorzystaniem katalizatora osadzonego na powierzchni węgla aktywnego

Obok zaprezentowanej powyżej metody regeneracji zużytych węgli aktywnych drogą katalitycznego utleniania zanieczyszczeń w fazie badań znajdują się metody regeneracji redukcyjnej. Przykładem mogą być procesy dehydrohalogenizacji chloropochodnych na katalizatorach węgiel aktywny – pallad, przy użyciu takich reduktorów, jak: H_2 i NaBH_4 lub H_2 i N_2H_4 [138,139]. Dane literaturowe [140] wskazują również na zainteresowanie możliwością wykorzystania fotokatalizy do regeneracji węgli aktywnych jako procesu realizowanego *in situ*. W metodzie tej wykorzystuje się fotokatalizatory, takie jak TiO_2 , SnO_2 , ZrO_2 , które nanoszone są na węgiel aktywny. W wyniku naświetlania promieniami UV w złożu wytwarzane są rodniki, których obecność przyspiesza proces mineralizacji zanieczyszczeń organicznych.

Fotokatalityczne utlenianie może być jednocześnie wykorzystywane do regeneracji złoża węglowego i niszczenia organicznych adsorbatów. Niestety, istotną wadą tej metody regeneracji są wciąż stosunkowo wysokie koszty fotokatalizatorów, co z pewnością ogranicza obecnie możliwość jej wykorzystania.

Przedstawione powyżej metody katalitycznej regeneracji zużytych węgla aktywnych, pomimo licznych ograniczeń, mogą w przyszłości stać się alternatywą dla regeneracji termicznej. Dzięki połączeniu adsorpcyjnych i katalitycznych procesów zachodzących na powierzchni zużytego węgla aktywnego proces regeneracji jest szybszy i skuteczniejszy. Możliwe jest również zrealizowanie dużej ilości cykli adsorpcja/regeneracja bez znacznej straty masy węgla, a niskie temperatury regeneracji pozwalają na przeprowadzenie procesu *in situ*. Z tego też względu są to metody dogodne dla małych instalacji.

3.3. Bioregeneracja zużytych węgla aktywnych

Wśród metod, które umożliwiają regenerację zużytych węgla aktywnych bezpośrednio w złożu sorpcyjnym, istotne miejsce zajmuje bioregeneracja [24, 141-149]. Metoda ta ma zasadnicze znaczenie w przypadku węgla aktywnych wykorzystywanych w procesie uzdatniania wody, gdzie jest realizowana jako proces samoistny wynikający z rozwoju biomasy na filtrach węglowych. Podczas oczyszczania wody po upływie określonego czasu pracy złoża, przy dostatecznym natlenieniu i temperaturze, dochodzi do nagromadzenia substancji odżywczych dla mikroorganizmów i do ich intensywnego rozwoju, co określa się mianem biologicznie aktywnych filtrów węglowych (BAF). Dzieje się tak dlatego, że węgle aktywne są dobrym podłożem dla rozwoju mikroflory, a zaadsorbowane substancje organiczne stanowią dla nich doskonałą pożywkę. Wśród mikroorganizmów zasiedlających węgle aktywne dominują bakterie z rodziny *Pseudomonas* (*Ps. putida*, *Ps. fluorescens*, *Ps. maltophilia*, *Ps. cepacia*, *Ps. acidoverans*) oraz *Acinetobacter*, *Flavobacterium*, *Bacillus*, a także promieniowce i grzyby.

Po wpracowaniu BAF procesowi sorpcji towarzyszą procesy biodegradacji zanieczyszczeń, co w efekcie prowadzi do ciągłego odnawiania dostępnej powierzchni sorbentu. Szacuje się, że dzięki zjawisku biodegradacji czas efektywnej pracy złoża węglowego wykorzystywanego do oczyszczania wody wydłuża się nawet do 5 lat [24].

W warunkach równowagi w złożu węglowym tylko taka ilość substancji organicznych może zostać na nowo zaadsorbowana, jaka uprzednio została usunięta wskutek bioregeneracji. O intensywności procesów mineralizacji zachodzących w BAF można wnioskować na podstawie wskaźnika Eberhardta, Madsena i Sontheimera [147], którego wartość wyliczana jest jako stosunek ubytku ChZT (manganianowego(VII) lub dichromianowego(VI)) do ubytku tlenu rozpuszczonego. Zależność tę można wyrazić równaniem:

$$S = \Delta \text{ ChZT} / \Delta \text{ O}_2$$

gdzie: S – wskaźnik Eberhardta, Madsena i Sontheimera,
 $\Delta \text{ ChZT}$ – ubytek ChZT,
 $\Delta \text{ O}_2$ – ubytek tlenu rozpuszczonego.

W przypadku, gdy:

- $S = 1$ – sorpcja i biodegradacja zachodzą z taką samą intensywnością,
- $S < 1$ – biodegradacja przeważa nad sorpcją,
- $S > 1$ – sorpcja dominuje nad biodegradacją,
- $S = 0$ – sorpcja i biodegradacja nie zachodzą,
- S – nieoznaczone: $\Delta \text{ ChZT} > 0$ i $\Delta \text{ O}_2 = 0$ – zachodzi tylko sorpcja
 $\Delta \text{ ChZT} = 0$ i $\Delta \text{ O}_2 = 0$ – brak sorpcji i biodegradacji.

Należy jednak podkreślić, że skuteczność biodegradacji, a tym samym i regeneracji węgla aktywnych, w przypadku obecności substancji trudno poddających się temu procesowi, można zwiększyć wprowadzając dodatkowo czynniki utleniające, jak ozon lub nadtlenek wodoru.

Na podstawie danych dotyczących naturalnych procesów bioregeneracji wiele firm opracowało własne metody regeneracji złóż węglowych. Przykładem może być belgijska Firma DESOTEC COMPANY, wystawiająca swoje wyroby na Targach „POLEKO” 2000 – 2001 w Poznaniu, która zaprezentowała wykorzystywany już na skalę przemysłową system regeneracji węgla aktywnych drogą napowietrzania złoża OXYCON^R [148]. W tej technologii oczyszczana woda lub ścieki podawane są do komory napowietrzania, a następnie na kolumnę z węglem aktywnym. Dzięki takiemu rozwiązaniu złożo węglowe jest napowietrzane, co umożliwia jego ciągłą regenerację zarówno na drodze chemicznego utlenienia zaadsorbowanych zanieczyszczeń, jak i ich biodegradacji. Jednocześnie przy tej formie napowietrzania złoża unika się zatrzymywania pęcherzyków powietrza na granulach węglowych, co występuje w przypadku płukania złóż wodą i powietrzem. Technologia ta z powodzeniem znalazła zastosowanie w regeneracji węgla aktywnych wykorzystywanych w oczyszczaniu ścieków z przemysłu tekstylnego, drzewnego, spożywczego, chemicznego (gdzie węgiel był używany do sorpcji fenolu) oraz w procesach oczyszczania wody.

Innym przykładem wykorzystania bioregeneracji jako metody regeneracji zużytych węgla aktywnych jest technologia opracowana przez amerykańskie firmy Sub-Surface Waste Management Inc. oraz U.S. Microbics Inc [149]. W tym przypadku zastosowano metodę bioregeneracji do regeneracji węgla aktywnych zanieczyszczonych substancjami ropopochodnymi. Jak wynika z materiałów reklamowych Sub-Surface Waste Management proces ten może być realizowany w systemie on-line albo off-line przy stosunkowo niskim nakładzie kosztów. Pierwszą instalację wykorzystującą proponowaną technologię regeneracji węgla aktywnych uruchomiono w 2001 r. w jednej z rafinerii w Kalifornii. W tym przypadku proces regeneracji

prorowadzony był w trzech etapach. W pierwszym etapie przez kolumnę ze użytym węglem aktywnym cyrkulował roztwór zawierający mikroorganizmy oraz specjalną pożywkę, której skład pozostaje tajemnicą firmy. Po 24 godzinach stwierdzono wzrost wartości pH wody cyrkulującej do poziomu 12 i całkowite zniszczenie mikroorganizmów. W etapie drugim, trwającym kilka dni, prowadzono proces zobojętnienia za pomocą roztworów kwasu cytrynowego, siarkowego(VI) i chlorowodorowego. W momencie stabilizacji odcieku z kolumny na poziomie pH=8 rozpoczynał się etap trzeci regeneracji. Do kolumny wprowadzono nową porcję mikroorganizmów, które inicjowały proces właściwej regeneracji trwającej 3 doby. Jak wykazały wyniki badań, zdolności sorpcyjne zregenerowanych węgla aktywnych były porównywalne z węglem świeżym. Koszt procesu regeneracji oceniono na poziomie 1\$/kg zregenerowanego węgla.

3.4. Regeneracja chemiczna użytych węgla aktywnych

Zużyte węgle aktywne, dla których metody regeneracji termicznej są nieskuteczne lub nie mogą być stosowane np. z uwagi na obecność substancji niebezpiecznych, wysoką toksyczność i korozyjność uwalnianych substancji, jak również wtedy, gdy ważne jest odzyskiwanie zaadsorbowanych substancji, regenerowane są z wykorzystaniem procesów chemicznych. Regeneracja ta realizowana jest jako proces ekstrakcji z wykorzystaniem rozpuszczalników organicznych lub ługowanie rozpuszczalnikami nieorganicznymi [118, 150-179].

W odróżnieniu od regeneracji termicznej proces ekstrakcji lub ługowania zanieczyszczeń ze użytych węgla aktywnych może być realizowany *in situ*, co pozwala na eliminację takich etapów, jak wyładunek użytego sorbentu, transport i ponowne ładowanie. Z tego też względu w procesie regeneracji chemicznej można w istotny sposób ograniczyć straty węgla aktywnego. Istotną zaletą procesu regeneracji chemicznej jest to, że może być realizowany w temperaturze otoczenia, a to zmniejsza energochłonność procesu.

Na skuteczność procesu usuwania zanieczyszczeń z powierzchni węgla aktywnych ma wpływ zarówno dobór eluentów, jak i liczba stopni procesu, która zależy zarówno od struktury porowatej węgla aktywnych, a szczególnie od dominującego rodzaju porów, stopnia rozdrobnienia, jak i właściwości usuwanych substancji, tzn. ich podatności na rozpuszczanie i roztwarzanie. Dla zwiększenia skuteczności procesu ekstrakcji/ługowania konieczny jest optymalny dobór objętości roztworu regenerującego do masy odpadu. Z jednej strony, w przypadku procesów regeneracyjnych realizowanych poza kolumną, objętość roztworu regenerującego powinna zapewniać skuteczne mieszanie, sedymentację lub filtrację, a z drugiej powinna być jak najmniejsza z uwagi na konieczność ograniczania ilości powstających w tym procesie odpadów ciekłych. W przypadku matrycy porowatej, a taką jest matryca węglowa, proces ługowania substancji jest wyjątkowo trudny zarówno ze względu na problem penetracji czynnika regenerującego w głąb struktury porowatej

i przeprowadzenie zaadsorbowanej substancji do roztworu, jak również z uwagi na fakt, że w masie odpadu zatrzymywane są znaczące ilości roztworu ekstrahującego/ługującego. Wymaga to stosowania dodatkowego płukania, co zwiększa zużycie odczynników (w konsekwencji i odpadów), a tym samym podraża koszty procesu.

Obecnie techniki ekstrakcji rozpuszczalnikowej, stosowane do usuwania lub wydzielania substancji są postrzegane jako te, w których następuje przeniesienie niepożądanego lub odzyskiwanej substancji z jednego ośrodka do drugiego, co tylko częściowo rozwiązuje problem. Z drugiej jednak strony są one stosunkowo proste do realizacji i szczególnie przydatne wtedy, gdy usuwana substancja jest cenna i można ją odzyskać oraz wykorzystać w innym procesie (np. do odzyskiwania rozpuszczalników) lub jest niebezpieczna i inne metody jej usuwania nie mogą być stosowane.

3.4.1. Regeneracja chemiczna węgla aktywnych nasyconych substancjami organicznymi

Zużyte węgle aktywne, zanieczyszczone substancjami organicznymi, poddawane są głównie regeneracji termicznej. Niemniej jednak w stosunku do tych węgla rozważa się również możliwość zastosowania regeneracji chemicznej. Dane literaturowe wskazują, że uwaga badaczy koncentruje się głównie na doborze odpowiedniego czynnika regenerującego w stosunku do usuwanych zanieczyszczeń i wydajności regeneracji. Znacznie mniej uwagi poświęca się możliwości praktycznej realizacji tego procesu w skali przemysłowej. Oznacza to, że metoda ta wciąż pozostaje na etapie badań podstawowych, ale to nie umniejsza jej znaczenia, ponieważ im większa będzie wiedza na temat chemizmu tego procesu, tym szersze będą możliwości jego zastosowania w stosunku do określonej grupy odpadów, w tym również do zużytych węgla aktywnych.

Wśród licznych prac na temat regeneracji chemicznej zużytych węgla aktywnych na pierwszy plan wysuwają się badania Martina i Ng [152-154]. Wykazali oni, że w przypadku węgla aktywnych zanieczyszczonych fenolem, aniliną, 2-chlorofenolem, β -naftolem najskuteczniejszymi ekstrahentami tych zanieczyszczeń są alkohole, aminy oraz chloraminy. Zaobserwowali również, że skuteczność eluentów organicznych w dużej mierze zależy od ich masy molowej. Regeneranty o mniejszej masie molowej mogą lepiej penetrować pory węgla aktywnego i skuteczniej usuwać substancje zanieczyszczające.

Proces desorpcji fenolu ze zużytego węgla aktywnego analizował również Matheickal i in. [155]. Wyniki tych badań potwierdzają zaobserwowaną przez Martina i Ng [154] przydatność alkoholi do regeneracji węgla aktywnych zanieczyszczonych fenolem, a Sutico i Himmelstein [156] przedstawili matematyczny model desorpcji fenolu. Proces regeneracji chemicznej został ujęty w matematyczne ramy również przez Chatzopoulou i in. [157], którzy, wykorzystując model dyfuzyjnego

transportu masy, opisali proces sorpcji i desorpcji toluenu z fazy wodnej i z sukcesem mogli przewidzieć szybkość desorpcji toluenu w różnych warunkach operacyjnych.

Z punktu widzenia przydatności danej metody do regeneracji zużytych węgla aktywnych interesujące jest porównanie efektów z rezultatami otrzymywanymi metodą alternatywną. Porównania takiego dokonali Chiang, Chang i Wu [151] na przykładzie węgla aktywnych nasyconych fenolem, 2-aminofenolem, aniliną, α -chloronaftalenem, chlorobenzenem, β -naftolem, naftalenem lub α -naftyloaminą. Te zużyte węgle aktywne poddali odpowiednio regeneracji termicznej i chemicznej z wykorzystaniem etanolu jako czynnika regenerującego. Z zaprezentowanych w tabeli 3.2 danych dotyczących wydajności regeneracji termicznej wynika, że niezależnie od rodzaju i ilości adsorbatów efektywność regeneracji, w przyjętych warunkach procesu, kształtuje się na poziomie od 60% do 90%, a zregenerowane węgle aktywne charakteryzują się wysokimi zdolnościami sorpcyjnymi. Niestety, brak jest danych, co do strat węgla w tym procesie. Natomiast poddając te same zużyte węgle aktywne regeneracji chemicznej (tab. 3.3) Chiang i współ. [151] stwierdził, że wydajność procesu regeneracji kształtuje się w przedziale od 15% do 96% i zależy od rodzaju zaadsorbowanej substancji organicznej. Najwyższą efektywność regeneracji wynoszącą 96,8% zaobserwowano w przypadku węgla aktywnego nasyconego aniliną. Jednocześnie zregenerowany węgiel aktywny charakteryzował się pojemnością sorpcyjną zbliżoną do węgla świeżego. Również w przypadku regeneracji węgla aktywnego nasyconego fenolem wydajność regeneracji wynosiła 81,1% i była porównywalna z wynikiem uzyskanym w regeneracji termicznej. Niestety, wydajność regeneracji chemicznej pozostałych węgla aktywnych była zdecydowanie niższa. Przyczyny tych różnic w wydajności regeneracji należy upatrywać w polarnej budowie i właściwościach elektrofilowych fenolu i aniliny. Te specyficzne cechy wzmagają rozpuszczalność i chemiczne powinowactwo pomiędzy czynnikiem regenerującym, w tym przypadku etanolem, a adsorbatem, co przekłada się na wysoką skuteczność ekstrakcji.

Badania przeprowadzone przez Chianga i in. [151] pokazują, że regeneracja chemiczna rozpuszczalnikami organicznymi ma swoje ograniczenia. Nie ma uniwersalnych ekstrahentów, a tym samym istnieje konieczność indywidualnego doboru rozpuszczalników i warunków reakcji dla danej grupy zużytych węgla aktywnych. Jednak z drugiej strony, ograniczenie to może być wykorzystane w przypadku, gdy ważne jest selektywne odzyskiwanie zaadsorbowanych substancji i/lub węgla aktywnych.

Tabela 3.2. Efektywność regeneracji termicznej węgla aktywnych nasyconych związkami organicznymi, wg [151]

Adsorbat	Temperatura regeneracji, K	Pojemność adsorpcyjna świeżego węgla aktywnego, mg/g	Pojemność adsorpcyjna węgla aktywnego po regeneracji, mg/g	Stopień regeneracji węgla aktywnych, %
Fenol	1173	166	116	70
	1073	166	119	72
	1148	166	142	86
	1173	166	146	88
2-Aminofenol	1173	460	349	76
	1173	460	359	78
Anilina	1173	188	154	82
	875	188	150	80
α -Chloronaftalen	1173	20	16	78
Chlorobenzen	1173	294	214	86
	1148	294	265	90
β -Naftol	1173	500	300	60
	1173	500	380	76
Naftalen	1173	540	335	62
	1173	540	421	78
α -Naftyloamina	1173	400	200	50
	1173	400	300	75

Tabela 3.3. Efektywność regeneracji chemicznej węgla aktywnych nasyconych związkami organicznymi, wg [151]

Adsorbat	Pojemność adsorpcyjna świeżego węgla aktywnego, mg/g	Pojemność adsorpcyjna węgla aktywnego po regeneracji, mg/g	Stopień regeneracji, %
Fenol	149,63	121,36	81,11
2-Aminofenol	460,17	254,01	55,20
Anilina	157,57	152,53	96,80
α -Chloronaftalen	20,05	10,58	52,75
Chlorobenzen	292,54	149,78	51,20
β -Naftol	508,53	141,38	27,81
Naftalen	537,53	81,44	15,15
α -Naftyloamina	408,23	171,91	42,11

Jak wskazują dane literaturowe, w procesie regeneracji chemicznej węgla aktywnych nasyconych substancjami organicznymi obok eluentów organicznych stosowano również roztwory nieorganiczne. Przykładem mogą być badania Camporro i in. [118], którzy zaproponowali regenerację węgla aktywnych wykorzystywanych w procesie oczyszczania ścieków przemysłowych drogą ługowania roztworami węglanu sodu, wodorotlenku sodu, a następnie płukania wodą i traktowania zregenerowanego węgla aktywnego roztworem kwasu siarkowego(VI), aż do osiągnięcia $\text{pH} < 3$. Tak zregenerowany węgiel aktywny z powodzeniem wykorzystywany był wielokrotnie do usuwania ze ścieków fenolu, kwasu salicylowego, kwasu 4-hydroksobenzoesowego oraz kwasu 4-hydroksoizoftalowego.

Proces regeneracji węgla aktywnych zanieczyszczonych fenolem z wykorzystaniem NaOH był szeroko analizowany przez Vidica i in. [159,160], Nakhla [161] oraz Granta i Kinga [162]. Z prac tych wynika, że głównym mechanizmem regeneracji w tym przypadku jest tworzenie się fenolanu sodu, który jest łatwo ługowany z powierzchni węgla aktywnego. Ta łatwość desorpcji jest efektem zmiany pH powierzchni węgla aktywnego i modyfikacji tlenków powierzchniowych, co prowadzi do osłabienia oddziaływań pomiędzy fenolem a węglem. Badania Vidica [159,160] dodatkowo potwierdziły, że w przypadku, gdy sorpcja fenolu zachodzi z roztworu, w którym obecny jest rozpuszczony tlen, to procesowi sorpcji towarzyszy reakcja polimeryzacji na powierzchni węgla aktywnego, co z jednej strony zwiększa efektywność procesu adsorpcji, ale jednocześnie czyni proces desorpcji znacznie trudniejszym. Nakhla [161] oraz Vidic i in. [159] wykazali, że wydajność ekstrakcji fenolu rozpuszczalnikami w warunkach tlenowych kształtuje się w granicach 12-35%, podczas gdy w warunkach beztlenowych wynosi ona 80-95% (w zależności od zdolności sorpcyjnych węgla).

Interesujące wyniki badań, dotyczące regeneracji węgla aktywnych zanieczyszczonych odpowiednio fenolem, aniliną, kwasem benzoowym i nitrobenzenem, przedstawili w swojej pracy Chi-Cheng i Pinto [163]. Z przedstawionych w tabeli 3.4 danych wynika, że fenol i kwas benzoowy, będące słabymi kwasami, najskuteczniej usuwane są za pomocą roztworu NaOH, przy czym efektywność regeneracji rośnie wraz ze zmniejszaniem się stężenia roztworu. Wy tłumaczenia zaobserwowanego efektu należy upatrywać w tworzeniu się w środowisku NaOH soli tych kwasów $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$ dobrze rozpuszczalnych w wodzie. Natomiast wzrost stężenia roztworu NaOH obniża efektywność regeneracji. Ponieważ ani fenol, ani kwas benzoowy nie wchodzi w reakcję z kwasem solnym, dlatego tak niska jest jego skuteczność w procesie regeneracji w stosunku do tych adsorbatów. Natomiast w obecności formaldehydu przy pH 1,22 tworzy się jon $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}_2^+$, który z uwagi na dodatni ładunek powierzchni węgla w tym środowisku, łatwo ulega desorpcji, na co wskazuje obserwowana wysoka efektywność regeneracji wynosząca 91,5%.

Odwrotnie kształtuje się efektywność regeneracji w przypadku węgla zanieczyszczonych aniliną, która jako słaba zasada wchodzi w reakcję z kwasem solnym tworząc jon $C_6H_5NH_3^+$, który łatwo ulega desorpcji. Natomiast w środowisku zasadowym wydajność procesu ługowania wynosi zaledwie ok. 34%. Równocześnie zaobserwować można, że prowadzona w tych samych warunkach regeneracja węgla aktywnego nasyconego nitrobenzenem jest absolutnie nieskuteczna (wynosiła zaledwie 11,8%). Wyniki te wskazują, że w przypadku regeneracji chemicznej dobór warunków procesu, jak i czynnika regenerującego, uzależniony jest od właściwości chemicznych usuwanych substancji.

Tabela 3.4. Porównanie wydajności regeneracji chemicznej węgla aktywnych nasyconych wybranymi substancjami organicznymi z wykorzystaniem rozpuszczalników nieorganicznych, wg [163]

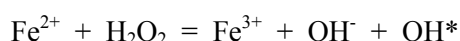
Adsorbat	Efekt regeneracji chemicznej, %						
	Czynnik ługujący						
	5% HCl	30% HCl	HCHO	0,5% NaOH	1% NaOH	2% NaOH	4% NaOH
Fenol	9,8	12,9	91,5	69,3	71,9	71,4	71,3
Anilina	99,5	99,8	99,9	34,2	34,2	34,0	33,1
Kwas benzoowy	20,0	22,0	75,7	78,0	78,0	76,3	75,8
Nitrobenzen	7,5	11,8	11,8	7,4	7,40	9,3	10,6
pH	0,91	0,45	1,22	12,67	12,80	12,98	13,08

Badania nad regeneracją węgla aktywnych zanieczyszczonych związkami organicznymi prowadzili również Newcombe i Drikas [164,165] z tą jednak różnicą, że w swoich pracach wykorzystywali rzeczywisty, pochodzący z instalacji oczyszczania wody, zużyty węgiel aktywny o nieznanym składzie zanieczyszczeń, a nie układ modelowy o ściśle zdefiniowanym składzie. Regenerację prowadzili z wykorzystaniem 1M roztworu NaOH w temp. 323 K, po czym węgiel płukany był roztworem kwasu solnego, a następnie wodą destylowaną. Zastosowana procedura pozwoliła na regenerację węgla, a jego zdolność sorpcyjna w kolejnym cyklu wynosiła 94% w stosunku do węgla świeżego.

Analiza danych literaturowych, dotyczących zastosowania procesu regeneracji termicznej i chemicznej w stosunku do węgla aktywnych nasyconych związkami organicznymi, wskazuje, że w wielu przypadkach, stosując jedną lub drugą metodę, uzyskuje się zaledwie częściową regenerację węgla aktywnych. Niejednokrotnie korzystniejszym rozwiązaniem jest połączenie obu tych metod. W pewnym sensie jest to już realizowane w przypadku omawianej wcześniej regeneracji termicznej węgla aktywnych zanieczyszczonych związkami organicznymi, gdzie po etapie ogrzewania, w celu eliminacji niekorzystnych efektów spiekania związanych z obecnością metali (szczególnie wapnia), proponuje się szybkie schładzanie w roztworze kwasu solnego. Ten ostatni etap jest w rzeczywistości procesem ługowania.

3.4.2. Zastosowanie reakcji Fentona do regeneracji zużytych węgli aktywnych

Jednym z przykładów chemicznej regeneracji węgli aktywnych nasyconych związkami organicznymi jest wykorzystanie reakcji Fentona [167-169]. Jest to reakcja pomiędzy nadtlenkiem wodoru i solą żelaza(II), w wyniku której powstaje niezwykle aktywny czynnik utleniający, jakim jest rodnik hydroksylowy OH* zgodnie z równaniem:



Reakcja ta jest coraz częściej wykorzystywana do rozkładu związków organicznych w ściekach.

Na możliwość zastosowania reakcji Fentona do regeneracji węgli aktywnych nasyconych związkami organicznymi zwróciła uwagę Toledo i in. [169]. Autorzy cytowanej pracy poddali węgiel aktywny kolejno pięciu cyklom nasycania chlorobenzenem i regeneracji reagentem Fentona. W efekcie zaobserwowali wysoki, ponad 84%, stopień konwersji chlorobenzenu, podczas gdy ta sama ilość chlorobenzenu w roztworze wodnym i tylko pod działaniem H₂O₂, ulega konwersji zaledwie w 5%. Różnica ta, zdaniem Toledy i współ. [169], wynika z faktu, że węgiel aktywny promuje rozkład H₂O₂ z utworzeniem wolnych rodników OH*, które są odpowiedzialne za utlenianie związków organicznych. Niestety, stwierdzono, obok produktów całkowitego rozkładu związku organicznego, jak CO₂, H₂O i HCl, również obecność produktów niepełnego rozkładu. Z tego też względu autorzy zasugerowali konieczność prowadzenia dalszych badań w celu optymalizacji procesu.

Równoległe z badaniami nad rozkładem związków organicznych obecnych na powierzchni węgla aktywnego pod wpływem odczynnika Fentona zespół Toledy [169] badał wpływ tego odczynnika na węgiel aktywny. Wykazano, że reakcja Fentona zachodząca na powierzchni węgla aktywnego nie ma znaczącego wpływu ani na strukturę porowatą, ani na wielkość powierzchni właściwej, ma natomiast istotny wpływ na ubytek masy węgla na poziomie 8-15% wag.

3.5. Zastosowanie ekstrakcji nadkrytycznej do regeneracji węglowych sorbentów i katalizatorów

Od początku lat 70. obserwuje się stały wzrost zainteresowania płynami w stanie nadkrytycznym, tzn. substancjami, które powyżej charakterystycznej dla siebie temperatury krytycznej i ciśnienia krytycznego nie są już ani gazem, ani cieczą, a posiadają właściwości fizykochemiczne obu tych stanów skupienia [180-183]. Oznacza to, że zachowują one gęstość i zdolność rozpuszczania charakterystyczną dla cieczy, a szybkość dyfuzji i zdolność penetracji taką jak dla gazów. Te właściwości fizyczne płynu w stanie nadkrytycznym sprzyjają przenoszeniu masy, a tym samym ułatwiają proces ekstrakcji, który jest jednym z głównych obszarów ich wykorzystywania.

Istotną zaletą ekstrakcji płynami w stanie nadkrytycznym, w stosunku do innych metod ekstrakcyjnych, jest to, że poprzez zmianę takich parametrów jak temperatura i/lub ciśnienie w układzie ekstrakcyjnym można modyfikować właściwości fizyczno-chemiczne tych płynów (np. gęstość, polarność), a tym samym wpływać na wydajność ekstrakcji. Przykładem może być ditlenek węgla w stanie nadkrytycznym, który przy ciśnieniu 7,5 MPa i temperaturze 353 K posiada gęstość 0,15 g/cm³ i polarność porównywalną do polarności pentanu. Natomiast pod ciśnieniem ok. 38 MPa w temp. 315 K gęstość CO₂ wynosi 0,95 g/cm³, co powoduje wzrost polarności do porównywalnej z chlorkiem metylenu, tetrachlorometanu, toluenu i benzenu [180,181].

Do niewątpliwych zalet ekstrakcji płynami w stanie nadkrytycznym w stosunku do innych technik ekstrakcyjnych należy to, że:

- występuje mniejsze zużycie rozpuszczalników w porównaniu z ekstrakcją typu ciecz – ciecz,
- możliwe jest skrócenie czasu procesu,
- po procesie ekstrakcji pozostaje mała ilość odpadów,
- ciało stałe, z którego była ekstrahowana substancja, po procesie pozostaje suche i niezanieczyszczone rozpuszczalnikiem,
- możliwa jest znaczna automatyzacja procesu.

Najszerze zastosowanie jako ekstrahent w stanie nadkrytycznym znalazł ditlenek węgla [18,183]. Wynika to z faktu, że:

- charakteryzuje się niską temperaturą krytyczną (304,3 K) i ciśnieniem krytycznym (7,38 MPa), co umożliwia prowadzenie procesów ekstrakcji w niskich temperaturach i ułatwia tworzenie rozwiązań konstrukcyjnych dla instalacji;
- gęstość CO₂, a tym samym i jego polarność w stanie nadkrytycznym, zmienia się w zależności od temperatury i ciśnienia, co umożliwia zastąpienie nim wielu toksycznych i stosowanych w dużych ilościach rozpuszczalników o różnej polarności;
- dzięki korzystnym wartościom lepkości i gęstości CO₂ w stanie nadkrytycznym rozpuszcza substancje równie łatwo jak rozpuszczalniki (w stanie nadkrytycznym CO₂ jest zasadą Lewisa o właściwościach protonoakceptorowych), a zdecydowanie lepiej od nich penetruje układ;
- jest tani i łatwo dostępny;
- jest niepalny;
- jest nietoksyczny.

Z uwagi na właściwości płynów w stanie nadkrytycznym, jak i możliwości realizacji ekstrakcji nadkrytycznej w większej skali, Modell i in. [184, 185], jako jedni z pierwszych, w 1979 roku zwrócili uwagę na możliwość zastosowania tego procesu do regeneracji węgla aktywnych zanieczyszczonych substancjami organicznymi. Badając cykliczną regenerację węgla aktywnych po sorpcji fenolu z wykorzystaniem ditlenku węgla w stanie nadkrytycznym, stwierdzili, że przy temp. 393 K i ciśnieniu

14,6-18,6 MPa desorpcja fenolu wynosiła ponad 86%. Z badań tych wynikało, że w procesie ekstrakcji CO₂ w stanie nadkrytycznym istnieje możliwość odzyskania takich adsorbatów, które podobnie jak fenol zbyt silnie sorbuje się na powierzchni węgla aktywnych, aby mogły być usunięte w procesie regeneracji termicznej lub chemicznej. Praca ta zainspirowała liczne badania, w których analizowano skuteczność procesu usuwania z nasyconych węgla aktywnych substancji organicznych, takich jak: pestycydy, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), kwasy organiczne, aldehydy, fenole i szereg innych [182], wykorzystując głównie jako ekstrahent ditlenek węgla w stanie nadkrytycznym. Wyniki tych badań wskazują, że efektywność procesu regeneracji węgla aktywnych nasyconych związkami organicznymi drogą ekstrakcji CO₂ w stanie nadkrytycznym jest zróżnicowana i zależy od rodzaju zaadsorbowanej substancji oraz właściwości węgla aktywnego wykorzystywanego jako sorbent. Metoda ta w ograniczonym zakresie może być wykorzystywana do regeneracji węgla aktywnych zanieczyszczonych pestycydami, ale z powodzeniem może być stosowana w przypadku, gdy zaadsorbowane substancje mają charakter polarny (kwas octowy, octan etylu, fenol), jak i dla węgla zanieczyszczonych WWA. Istotna jest również struktura porowata węgla wykorzystywanych jako sorbenty. Ekstrakcja płynami w stanie nadkrytycznym jest tym skuteczniejsza im mniejszy jest udział mikroporów w strukturze węgla. Przeprowadzona przez Tomasko [186] analiza kosztów SFE węgla zanieczyszczonego toluenem lub 2-chlorofenolem dla instalacji w skali półtechnicznej wykazała, że były one porównywalne z kosztami regeneracji termicznej lub spalania.

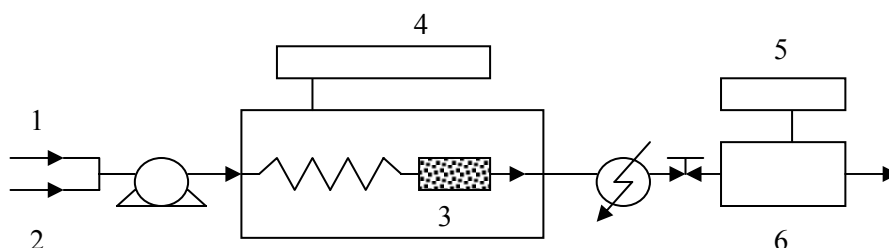
Problem równowagi i dynamiki procesu sorpcji i desorpcji substancji w stanie nadkrytycznym na węglu aktywnym był analizowany przez Chihara i in. [187]. Dla wybranych substancji organicznych, jak: benzen, m-ksylen, toluen, fenol, o-ksylen, p-ksylen, dimetylnaftalen wyznaczono wartości stałych adsorpcji w zależności od gęstości CO₂ w stanie nadkrytycznym w przedziale od 0,3 g/dm³ w temp. 373 K i ciśnieniu 15 MPa do 0,8 g/dm³ w temp. 313 K i przy ciśnieniu 25 MPa. Wyniki cytowanych badań wskazują, że spośród analizowanych substancji najwyższą wartość stałej równowagi sorpcji w zadanych warunkach wykazuje 1,2-dimetylnaftalen, tym samym jest on najtrudniejszym do desorpcji adsorbatem. I odwrotnie, najłatwiej desorbuje się w tych warunkach benzen. Przedstawiono również szacunkową ocenę zużycia energii i oceny kosztów w przypadku regeneracji termicznej z wykorzystaniem pary wodnej i ekstrakcji nadkrytycznym CO₂. Przyjmując, że produkcja pary wodnej wymaga wkładu energii na poziomie 4,2 kJ/g, a przeprowadzenie CO₂ w stan nadkrytyczny przy ciśnieniu 20 MPa 0,44 kJ/g oraz, że w przybliżeniu 1 g pary wodnej lub CO₂ w stanie nadkrytycznym jest potrzebny do regeneracji 1 g węgla aktywnego, stwierdzili, że ta ostatnia regeneracja jest 10 razy tańsza.

Badania cytowane powyżej nie dają jednak pełnej informacji o możliwości realnego wykorzystania ekstrakcji ditlenkiem węgla w stanie nadkrytycznym do regeneracji zużytych węgla aktywnych, ponieważ były one zasadniczo prowadzone na próbkach modelowych preparowanych w laboratorium na potrzeby eksperymentu.

To sprawia, że ich regeneracja jest stosunkowo prosta. W przypadku węgla aktywnych wykorzystywanych jako sorbenty w rzeczywistych procesach, np. procesach uzdatniania wody, na ich zużycie składa się adsorpcja różnych substancji, w tym również związków nieorganicznych, najczęściej o niskich stężeniach, w długim okresie czasu, z udziałem mikroorganizmów oraz dodatkowo efekt starzenia się tak adsorbentów, jak i adsorbatów. Regeneracja takich układów jest znacznie bardziej złożona niż dla próbek modelowych. Interesujące wyniki badań na temat regeneracji ditlenkiem węgla w stanie nadkrytycznym węgla aktywnych pochodzących z trzech stacji uzdatniania wody, pracujących na różnych węglach, przedstawiła Venter [188]. Poddając zużyte węgle aktywne procesowi regeneracji SFE w temp. 323 K i ciśnieniu 45 MPa (warunki te zostały dobrane na drodze eksperymentu jako najkorzystniejsze dla wszystkich badanych węgli), stwierdziła, że:

- regeneracja węgla aktywnego wykorzystywanego przez 18 miesięcy do uzdatniania wody i zasiedlonego przez mikroorganizmy jest mało skuteczna i sprowadza się głównie do zniszczenia błony biologicznej,
- regeneracja metodą SFE-CO₂ zużytego węgla aktywnego, który był już wcześniej poddawany regeneracji termicznej, prowadzi do znacznego (20% wag.) ubytku masy, co wskazywało, że w trakcie ekstrakcji usuwane są zarówno zaadsorbowane zanieczyszczenia organiczne, jak i pozostały po wcześniejszej regeneracji termicznej depozyt węglowy,
- efekt regeneracji węgla aktywnego pracującego przy dużym obciążeniu, którego pojemność sorpcyjna wyczerpała się bardzo szybko, efekt regeneracji był absolutnie zadowalający. Zaobserwowano odtworzenie zdolności sorpcyjnych węgla aktywnego na poziomie 95% w stosunku do węgla świeżego.

Badania nad możliwością zastosowania ekstrakcji nadkrytycznej do regeneracji węgla aktywnych są nadal kontynuowane, a zainteresowanie badaczy kieruje się w stronę zastosowania do tego celu wody w stanie nadkrytycznym. Przykładem takich badań mogą być prace prowadzone przez Salvadora i Sancheza [189, 190], którzy proponują połączenie regeneracji termicznej z regeneracją wodą w stanie nadkrytycznym lub zbliżonym do nadkrytycznego. Zaproponowane rozwiązanie uwzględnia możliwość prowadzenia sorpcji, jak i regeneracji w tym samym układzie. Schemat instalacji, w której prowadzono badania nad regeneracją węgla aktywnych zanieczyszczonych fenolem, pokazano na rys. 3.4. Należy podkreślić, że w zaproponowanym rozwiązaniu proces regeneracji jest realizowany *in situ*.



Rys. 3.4. Schemat instalacji do regeneracji węgla aktywnych wodą w stanie nadkrytycznym: 1 – zanieczyszczenia, 2 – woda, 3 – komora reakcyjna, 4 – regulator temperatury, 5 – komputer, 6 – detektor, wg [190]

W cyklu adsorpcji oczyszczany roztwór przepływa przez złożę węgla aktywnego umieszczone w specjalnej komorze. Po nasyceniu złoża temperatura komory zostaje podwyższona, a na złożę podawana jest woda w stanie nadkrytycznym (723 K, 30 MPa, przepływ objętościowy 4-5 cm³/min) lub podkrytycznym (523 K, 12 Mpa), która rozpuszcza i usuwa zanieczyszczenia. Strumień opuszczający układ jest chłodzony i poddawany dalszej obróbce. Jak wykazano, zaproponowane warunki procesu regeneracji, dla przebadanych różnych zużytych węgla aktywnych, pozwoliły na całkowite odtworzenie zdolności sorpcyjnych, a nawet na wzrost tych zdolności (w skrajnym przypadku nawet o 43%) praktycznie bez ubytku masy węgla. Przedstawione przez Salvadora i Sancheza [190] efekty regeneracji przytoczono w tabeli 3.5.

Tabela 3.5. Efekt regeneracji termicznej i ekstrakcji wodą w stanie nadkrytycznym różnych węgla aktywnych nasyconych fenolem, wg [190]

Węgiel aktywny	Efekt regeneracji węgla aktywnych nasyconych fenolem w kolejnych cyklach regeneracyjnych, %					
	Numer cyklu regeneracyjnego					
	0	1	2	3	4	5
GAC40S	100	109	110	108	109	
GAC 1240	100	110	109	107	109	
Darco 12x20	100	120	114	126	111	112
CA1	100	141	143	141		
LSM	100	116	110	114		
F5X	100	112	111	110		
Aquasorb 2000	100	114	108	112		
BKK 100	100	113	110	112	109	
F300	100	109	112	112	110	
CNR 115	100	116	120			

Analiza struktury porowatej wykazała, że obróbka zużytych węgla aktywnych wodą w stanie nadkrytycznym zasadniczo nie zmienia tej struktury, chociaż można zauważyć niewielki wzrost wielkości powierzchni właściwej i objętości porów, co tłumaczone jest odblokowaniem przez wodę w stanie nadkrytycznym części porów prawdopodobnie na skutek usunięcia popiołu oraz odsłonięcie zamkniętych porów. Inną ogólną obserwacją jest spadek zawartości tlenu i wzrost pH, co wskazuje na zmiany w chemicznej budowie powierzchni zregenerowanych węgla aktywnych.

Proponowana przez Salvadora i Sancheza [190] metoda regeneracji węgla aktywnych uwzględnia również proces destrukcji uwalnianych zanieczyszczeń. Wyekstrahowane substancje kierowane są do oddzielnego reaktora i poddawane działaniu wody w stanie nadkrytycznym. Jak już wspomniano woda w tym stanie wykazuje silne właściwości utleniające, co pozwala na szybki i pełny rozkład zanieczyszczeń. W przypadku uwalnianego z węgla aktywnego fenolu 30-sekundowy kontakt z wodą w stanie nadkrytycznym w temp. 923 K przy ciśnieniu 28 MPa zapewnia 96% destrukcję. Dla zwiększenia efektu utlenienia w strumień gazów opuszczających komorę regeneracyjną mogą być wprowadzane dodatkowe utleniacze, jak: O₂, O₃, H₂O₂. Z uwagi na silny efekt utleniający wody nadkrytycznej w wyższych temperaturach destrukcja zanieczyszczeń musi być realizowana poza złożem węgla aktywnego, aby nie dopuścić do jego strat. Należy jednak zaznaczyć, że proces rozkładu zanieczyszczeń zaczyna się już w chwili rozpoczęcia regeneracji na skutek reakcji termo- i hydrolizy.

Przedstawione powyżej przykłady jednoznacznie wskazują na możliwość wykorzystania ditlenku węgla, jak i wody w stanie nadkrytycznym do regeneracji węgla aktywnych nasyconych substancjami organicznymi. Obok tych prac w literaturze coraz częściej rozważa się możliwość zastosowania ekstrakcji nadkrytycznej do usuwania metali z roztworów wodnych i matryc stałych [191-199], w tym również z węgla aktywnych. Dane literaturowe wskazują, że w przypadku zastosowania jako ekstrahenta CO₂ w stanie nadkrytycznym, z uwagi na jego niepolarny charakter, konieczna jest jego modyfikacja lub wprowadzenie ligandów tworzących z jonami metali kompleksy rozpuszczalne w nadkrytycznym CO₂.

Przykładem możliwości zastosowania ekstrakcji nadkrytycznej do regeneracji węgla aktywnych jest wykorzystanie tej metody w procesie produkcji złota. Większość światowego złota otrzymuje się drogą sorpcji jonu Au(CN)₂⁻ na węglu aktywnym. Po nasyceniu złoto jest wmywane za pomocą 1% roztworu wodorotlenku sodu i 0,1% roztworu cyjanku sodu w temp. 368-373 K, kierowanego następnie do elektrolizera. Procedura ta, opracowana przez Zadra jeszcze w latach 50., z niewielkimi zmianami, głównie w zakresie temperatury i ciśnienia, stosowana jest do dnia dzisiejszego. Z uwagi na wysokie zużycie wyjątkowo toksycznych substancji i zaostrzające się wymogi środowiskowe, konieczne stało się poszukiwanie nowych procedur. Otu i Wilson [198] wykorzystali do odzyskiwania złota z węgla aktywnego, a tym samym i regeneracji sorbentu, ekstrakcję ditlenkiem węgla w stanie nadkrytycznym modyfikowanym fosforanem tributylu, który jest efektywnym ligandem do ekstrakcji

złota z roztworów cyjanków alkalicznych w ekstrakcji ciecz-ciecz. W procesie ekstrakcji nadkrytycznej ligand ten zmienia polarność ditlenku węgla, a jednocześnie jest czynnikiem solwatującym. W zaproponowanej metodzie drastycznie redukuje się zużycie roztworu cyjanku sodu, ponieważ wymagane dla utrzymania odpowiedniej siły jonowej i spójności układu $\text{Na}^+ \text{---} [\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ pewne ilości NaCN pochodzą z roztworu, który został zatrzymany w porach węgla na etapie adsorpcji. Redukcja zużycia toksycznych cyjanków z procesu przemysłowego jest największym sukcesem tej metody, choć przynosi również korzyści w postaci mniejszej ilości odpadów.

W dotychczasowych badaniach nad zastosowaniem ekstrakcji płynami w stanie nadkrytycznym do regeneracji zużytych węgla aktywnych nie prowadzono badań nad wykorzystaniem tej metody do odzyskiwania nośników węglowych ze zużytych katalizatorów węgiel aktywny-metale ciężkie, lub regeneracji katalizatorów, wykorzystywanych w przemysłowej syntezie organicznej. W świetle przedstawionych powyżej danych literaturowych można wnioskować, że ekstrakcja płynami w stanie nadkrytycznym może z powodzeniem być również wykorzystana i w tym właśnie celu, co będzie przedmiotem badań prezentowanych w dalszej części pracy.

3.6. Elektrochemiczna regeneracja zużytych węgla aktywnych

Wśród licznych technik ochrony środowiska coraz większego znaczenia nabierają metody elektrochemiczne, które znajdują zastosowanie zarówno w procesach usuwania zanieczyszczeń, jak i odzyskiwania cennych substancji [200]. W metodach tych usuwanie i rozkład substancji zanieczyszczających następuje dzięki procesom elektrodowym bez konieczności dostarczania do układu dodatkowych substancji utleniających, co oznacza, że nie zwiększają one ilości i nie generują nowych odpadów. Ponadto wysoka selektywność reakcji elektrochemicznych zapobiega powstawaniu wielu uciążliwych półproduktów, co w istotny sposób ułatwia proces oczyszczania.

Narbaitz i Cen [201] jako pierwsi zaproponowali zastosowanie procesu elektrochemicznego, prowadzonego w roztworze wodnym, do regeneracji węgla aktywnych nasyconych fenolem. Zużyty węgiel aktywny regenerowany był katodowo lub anodowo, a także równocześnie katodowo i anodowo w 1% roztworze NaCl. Wyniki tych badań wykazały, że regeneracja katodowa jest wydajniejsza niż anodowa i kształtuje się na poziomie 80-90%.

Mechanizm elektrochemicznej regeneracji węgla aktywnych nasyconych fenolem wyjaśnili Boudenne [202] oraz Zhang i in. [203, 204]. W swoich pracach prowadzili regenerację węgla aktywnych nasyconych fenolem odpowiednio umieszczonych na elektrodach, jak i swobodnie przemieszczających się w roztworze NaCl. Wykazali, że w procesie regeneracji chemicznej fenol najpierw desorbuje z powierzchni węgla aktywnego, a dopiero potem jest utleniany przez obecny w roztworze chlor lub tlen. Pod wpływem pola elektrycznego jony Na^+ przemieszczają się do katody i tworzą z desorbowanym fenolem fenolan sodu, który nie jest

adsorbowany na węglu aktywnym. Równocześnie pH wokół katody wzrasta, co sprzyja desorpcji fenolu, który jest utleniany na anodzie. Zarówno Narbaitz i Cen [201], jak i Zhang [204] wykazali, że w procesie regeneracji elektrochemicznej nie notuje się zasadniczo strat węgla aktywnego, a wydajność regeneracji po kilku cyklach sorpcji i desorpcji nie spada poniżej 95%.

Ban i in. [205] wykazali przydatność procesu elektrosorpcji i elektrodesorpcji na węglu aktywnym w procesie oczyszczania ścieków przemysłowych z zanieczyszczeń organicznych, głównie węglowodorów. Wykazali, że zastosowanie elektrosorpcji zwiększa efektywność oczyszczania ścieków, natomiast elektrodesorpcja, szczególnie prowadzona w środowisku metanolu, pozwala na odtworzenie pierwotnych właściwości sorpcyjnych węgla aktywnych.

Natomiast Fischer [206] w swojej pracy zwrócił uwagę na fakt, że zasadniczo istnieją dwa typy regeneracji elektrochemicznej. Jeden z procesów regeneracji realizowany jest w oparciu o zmianę potencjału węgla aktywnego w stosunku do roztworu. Maksymalna sorpcja przypada przy zerowej różnicy potencjału węgiel-roztwór. W przypadku pojawienia się różnicy potencjałów w takim układzie maleje zdolność sorpcyjna węgla aktywnego, co sprzyja desorpcji. W drugim przypadku regeneracja jest wynikiem elektrochemicznego utlenienia zanieczyszczeń. Przy różnicy potencjałów wyższej niż 1,5 V złoża węgla aktywnego działa jak materiał katalityczny, dostarczając elektronów zarówno zaadsorbowanym cząsteczkom, jak i cząsteczkom roztworu. W idealnym przypadku zaadsorbowane substancje przekształcane są w CO₂ i H₂O.

Proces regeneracji elektrochemicznej zużytych węgla aktywnych realizowany może być również jako proces elektrodesorpcji. Badania w tym zakresie prowadzone były przez Sushcheva i in. [207], jak i Stankiewicz i Schreider [208]. Badania w zakresie regeneracji węgla aktywnych nasyconych związkami organicznymi drogą bezpośredniego ogrzewania złoża prądem zostały również przedstawione w pracach Downarowicza i in. [209-212].

Analizując prezentowane w literaturze i przytoczone powyżej prace na temat regeneracji zużytych węgla aktywnych metodą elektrochemiczną, można wywnioskować, że rosnące zainteresowanie tą metodą wynika nie tylko z jej wysokiej skuteczności i wydajności, ale również dlatego że:

- istnieje możliwość prowadzenia procesu regeneracji *in situ*,
- już w temperaturze pokojowej proces regeneracji jest skuteczny,
- w procesie tym nie ma potrzeby dodatkowej obróbki roztworu regenerującego,
- istnieje możliwość usunięcia z węgla aktywnego szerokiego spektrum zanieczyszczeń.

Dane literaturowe dotyczące możliwości zastosowania procesu regeneracji elektrochemicznej w stosunku do zużytych węgla aktywnych wskazują, że większość prac dotyczy węgla zanieczyszczonych substancjami organicznymi. Natomiast znacznie mniej jest informacji na temat możliwości wykorzystania tej metody w przypadku regeneracji węgla aktywnych nasyconych metalami. Z drugiej jednak strony jedna

z metod elektrochemicznych – elektroliza – jest z powodzeniem wykorzystywana w procesie odzyskiwania metali z różnych odpadów stałych, szlamów, zawiesin. Wskazuje to na możliwość zastosowania tej metody w odniesieniu do zużytych węgla aktywnych. Przykładem mogą być prace Sobrala i in. [213, 214], którzy zastosowali proces elektrolizy do usuwania rtęci ze zużytych węgla aktywnych pochodzących z procesu oczyszczania gazu ziemnego. Badano możliwość odzyskiwania rtęci poprzez jej desorpcję ze zużytego węgla i anodowe utlenienie. Zastosowana procedura pozwoliła na usunięcie nawet 98% zaadsorbowanej rtęci, a odzyskany w węgiel aktywny charakteryzował się dużą wartością powierzchni właściwej i niezmienną strukturą porowatą.

Wyniki tych badań zachęcają do dalszych prac nad wykorzystaniem, w przypadku np. zużytych katalizatorów, elektrolizy jako prostej i skutecznej metody zapewniającej zarówno regenerację węgla aktywnego, jak i odzyskiwanie metali.

3.7. Zastosowanie energii mikrofal do regeneracji zużytych węgla aktywnych

Jedną z podstawowych wad stosowanych obecnie metod regeneracji zużytych węgla aktywnych jest ich wysoki koszt wynikający ze znacznego zapotrzebowania na energię oraz konieczność stosowania dużej ilości rozpuszczalników. Z tego też względu wciąż poszukuje się takich rozwiązań, które w istotny sposób ograniczą zużycie energii i/lub rozpuszczalników i mogłyby być realizowane *in situ*. Wśród nich rozważa się możliwość wykorzystania energii mikrofal.

Promieniowanie mikrofalowe jest rodzajem promieniowania elektromagnetycznego z zakresu 300 MHz do 30 GHz i energii od około 0,12 do 12 J/mol [215-219]. W wyniku oddziaływania tego promieniowania z materią ma miejsce reorientacja dipoli, której efektem jest podwyższenie temperatury całego układu. Największą zdolność do absorpcji mikrofal posiadają substancje polarne, a przede wszystkim woda. Z tego też względu energia mikrofal jest wykorzystywana do suszenia materiałów, szybkiego ogrzewania, spopielania i stapiania substancji, spopielania plazmowego, mineralizacji i roztwarzania substancji organicznych i nieorganicznych, ekstrakcji i zateżania [220-224].

Koncepcję wykorzystania energii mikrofalowej do regeneracji granulowanego węgla aktywnego, jak podaje Sevicik [225], zasugerował Schulin w 1971 roku, a już w 1984 roku Yasuesuwa [226] opatentował procedurę odzyskiwania rozpuszczalników zaadsorbowanych na węglach aktywnych na drodze ogrzewania mikrofalowego. Podobną procedurę, z tym, że do regeneracji sit molekularnych, opatentowali Burkholder i Fanslow [227]. Opierając się na doświadczeniach Yasuesuwy [226], Neu i in. [228] oraz Sevicik [225] wykorzystali desorpcję substancji z porów węgla aktywnego pod wpływem działania energii mikrofal do oznaczania śladowych zanieczyszczeń w powietrzu atmosferycznym. Natomiast Hirata i in. [229] oraz Haque i in. [230] zastosowali energię mikrofal do otrzymywania węgla aktywnych.

Hirata i in. [229] w swoich badaniach poddali procesowi karbonizacji w polu mikrofal odpady powstające przy produkcji kawy. Uzyskany materiał węglowy wykazywał dobre właściwości sorpcyjne i doskonale nadawał się do usuwania barwników ze ścieków. Autorzy cytowanej pracy rekomendują wykorzystanie energii mikrofal na etapie produkcji węgla aktywnych i innych materiałów węglowych z uwagi na optymalne wykorzystanie energii.

W pracach Dolande i in. [218] oraz Zhu i in. [231] zaprezentowano wykorzystanie energii mikrofal w procesie regeneracji węgla aktywnych nasyconych takimi substancjami, jak trichloroetan (regeneracja drogą utlenienia zanieczyszczeń) oraz siarkowodór (regeneracja na drodze rozkładu). Ta metoda regeneracji rozważana była w kontekście węgla aktywnych wykorzystywanych do usuwania zanieczyszczeń w przemyśle rafineryjnym. Zaproponowane rozwiązanie ma szczególne znaczenie z uwagi na fakt, że w procesie regeneracji węgla aktywnych z wykorzystaniem energii mikrofal proces rozkładu zanieczyszczeń organicznych zachodzi w niższej temperaturze niż w metodzie konwencjonalnej, przez co wyeliminowana zostaje silna korozja instalacji. Podobne badania prowadzili Chang Yul Cha i Dong Sik Kim [232] oraz Cha i Konga [233], analizując możliwość wykorzystania energii mikrofal do usuwania NO_x i SO_2 z gazów odlotowych z procesów spalania. W pierwszym etapie zanieczyszczenia te są adsorbowane na węglu aktywnym, a następnie węgiel ten poddawany jest działaniu mikrofal. Węgiel aktywny w tym procesie pełni funkcję nie tylko adsorbentu, ale również ciała absorbującego mikrofałę, a jednocześnie jest źródłem węgla pierwiastkowego, niezbędnego w procesie redukcji NO_x . Wykazano, że po dziewięciu cyklach sorpcji tlenków azotu i regeneracji węgla aktywnych z wykorzystaniem energii mikrofal pojemność sorpcyjna węgla aktywnego wzrosła. Efekt ten tłumaczono wzrostem porowatości regenerowanego węgla, a tym samym zwiększeniem się jego powierzchni właściwej.

Coss i Cha Chang Yul [234] zaproponowali zastosowanie regeneracji mikrofalowej w stosunku do węgla aktywnych nasyconych takimi substancjami, jak metyloetyloketon, aceton oraz tetrachloroetylen. Wykazali, że w polu mikrofal rozpuszczalniki te szybko desorbują, a odzyskany węgiel aktywny charakteryzuje się pojemnością sorpcyjną i wielkością powierzchni właściwej porównywalną z węglem świeżym. Podobny efekt zaobserwował Jou [235], który badał proces regeneracji węgla aktywnych nasyconych trichloroetylenem. Zaobserwował, podobnie jak Varma i in. [236], że w trakcie ogrzewania węgla aktywnego energią mikrofal pojawia się efekt wyładowań łukowych. Według cytowanych autorów zaobserwowane wyładowanie łukowe jest właściwością samego węgla aktywnego, i jest ono odpowiedzialne za rozkład adsorbentu. Wyładowanie to wynika z faktu, że struktury grafitowe na powierzchni węgla akomodują luźne elektrony. Pomiędzy naładowanymi strukturami wytwarza się różnica potencjałów i pojawia się wyładowanie obserwowane jako łuk elektryczny. Wolne elektrony, zarówno z łuku elektrycznego, jak i grafitu, wywołują jonizację innych molekuł. W tak reakcyjnym środowisku zachodzi dekompozycja związków

organicznych, a produktami końcowymi rozkładu są jedynie CO₂ i HCl. W procesie tym nie zaobserwowano ani spalania, ani utraty masy węgla aktywnego.

Zupełnie inny efekt zaobserwowali Fang i Lai [237], którzy badali możliwość wykorzystania energii mikrofal w obszarze regeneracji pyłowych węgla aktywnych nasyconych lotnymi związkami organicznymi. Stwierdzona przez nich znaczna utrata masy zasadniczo wyklucza możliwość zastosowania tej metody regeneracji dla pyłowych węgla aktywnych. Należy jednak zaznaczyć, że opisane badania mają raczej charakter poznawczy niż użytkowy, ponieważ zasadniczo węgle pyłowe nie poddaje się regeneracji.

Badania nad zastosowaniem energii mikrofal w procesie regeneracji węgla aktywnych wciąż są kontynuowane. Dowodem tego może być zarówno nawiązujący do tej tematyki patent Haque i in. [230], w którym opisano proces mikrofalowej aktywacji węgla aktywnych, jak i najnowsze badania Xitao Liu i in. [238]. Ci ostatni przeprowadzili interesujący eksperyment, w którym badano wpływ takich parametrów, jak: moc mikrofal, czas działania, wielkość złoża oraz wilgotność na skuteczność procesu regeneracji węgla aktywnego nasyconego pentachlorofenolem. Należy zaznaczyć, że proces regeneracji węgla aktywnego realizowany był w tym samym układzie, co proces sorpcji. Podobnie jak w poprzednio wspomnianej pracy Xitao Liu i in. [238] zaobserwowano, że w efekcie działania mikrofal na złożę węgla aktywnego w pierwszym etapie pojawiają się iskry, a następnie ma miejsce żarzenie się węgla. Temperatura rozżarzonego w ten sposób węgla aktywnego może sięgać nawet 1273 K. W tych warunkach następuje rozkład zaadsorbowanych związków organicznych na drodze pirolizy, a produktem końcowym jest ditlenek węgla i para wodna, a w przypadku związków zawierających chlor również chłorowódor. Autorzy badań zwrócili również uwagę na fakt, że ponieważ piroliza zanieczyszczeń jest efektem rozgrzewania się węgla aktywnego, a nie bezpośredniego działania mikrofal na związki organiczne, wielkość złoża ma istotny wpływ na skuteczność procesu. Jednocześnie wykazali, że w efekcie regeneracji mikrofalowej rośnie powierzchnia właściwa węgla aktywnego (po siedmiu cyklach zaobserwowano zmianę z wartości 896 m²/g dla węgla świeżego do poziomu 983 m²/g dla węgla zregenerowanego), powierzchnia mikroporów (z 580 m²/g do 604 m²/g) i całkowita objętość porów, co zapewnia utrzymującą się na porównywalnym poziomie zdolność sorpcyjną. Jednak mając na uwadze zachodzącą w efekcie regeneracji zmianę charakteru chemicznego powierzchni węgla aktywnego, do roztworu z którego sorbowany był pentachlorofenol, dodawano wodorowęglan sodu (pełniący rolę buforu).

Prace nad możliwością zastosowaniem energii mikrofal do regeneracji węgla aktywnych prowadzone są nie tylko w skali laboratoryjnej. Firma Anglo-American Research Laboratories [239] przeprowadziła badania regeneracji węgla aktywnych nasyconych związkami organicznymi w skali laboratoryjnej i półtechnicznej. Proponowaną metodę regeneracji porównano z metodą konwencjonalnej regeneracji termicznej w atmosferze gazu obojętnego lub z wykorzystaniem pary wodnej. Stwierdzono, że

węgle regenerowane mikrofalami spełniają, a nawet przewyższają standardy jakości stawiane węglom aktywnym, jak zdolność sorpcyjna oraz odporność na ścieranie. Zużycie energii w tym procesie wynosi 1 kWh/kg dla badań wykonywanych w skali laboratoryjnej. Dla porównania w procesie klasycznej regeneracji termicznej zużycie to kształtuje się w zakresie 1,2-1,5 kWh/kg. Istotną zaletą tego procesu jest wyeliminowanie procesu suszenia, co znacznie obniża koszty.

Najbardziej miarodajne wyniki regeneracji prowadzonej na skalę przemysłową zużytych węgli aktywnych opisał w swoich pracach Bradshaw i in. [240-245]. W obszarze ich zainteresowań są węgle wykorzystywane w procesie produkcji złota. W końcowym etapie węgle te są regenerowane termicznie w atmosferze pary wodnej. Bradshaw i współ. zaproponowali zastosowanie w tym celu energii mikrofal. Zużyty węgiel aktywny, zawierający od 20% do 40% wilgoci, był regenerowany w temperaturze 923-1123 K przez 3-5 min, w piecu mikrofalowym o mocy 850 W i częstotliwości 2,45 GHz. Realizowany w skali przemysłowej proces pozwolił na otrzymanie węgla aktywnego o parametrach lepszych niż w przypadku klasycznej regeneracji. Pojemność sorpcyjna tak zregenerowanego węgla wynosiła 45 kg Au/t węgla aktywnego. Koszty operacyjne procesu zostały ocenione na 70 \$/tonę (w 1997 roku).

O rosnącym zainteresowaniu możliwościami wykorzystania technologii mikrofalowej do regeneracji węgla aktywnych w skali przemysłowej świadczą informacje podane w Environmental Health [246], z których wynika, że firmy Edwards Air Force Base (AFB) z Kalifornii i CHA Corporation z Wyoming podjęły prace nad nowoczesnymi technologiami ochrony środowiska, głównie na potrzeby wojska. Wśród tych prac prowadzone są również badania nad usuwaniem lotnych związków organicznych drogą sorpcji na węglu aktywnym, a następnie ich rozkładzie za pomocą mikrofal do CO₂ i H₂O. Ponadto Korporacja CHA w 1999 roku otrzymała nagrodę Uniwersytetu w Bozeman w Stanie Montana za opracowanie metody oczyszczania powietrza w wyciągach laboratoryjnych w nowym EpiCenter Building, które, dzięki sorpcji zanieczyszczeń na węglu aktywnym i ich rozkładzie za pomocą mikrofal, wykazuje praktycznie zerową emisję do powietrza.

Dotychczasowe badania nad wykorzystaniem pola mikrofal do regeneracji zużytych węgli aktywnych nie obejmowały grupy węgli zawierających w swoim składzie metale. Do regeneracji tych węgli aktywnych najczęściej stosuje się metodę regeneracji chemicznej realizowanej jako ekstrakcję lub ługowanie. W tym przypadku można rozważyć zastosowanie techniki ekstrakcji/ługowania wspomaganego promieniowaniem mikrofalowym MAE (Microwave Assisted Extraction) [215].

4. Cel i zakres pracy

Z dokonanego przeglądu literaturowego wynika, że w dotychczasowej praktyce w zakresie regeneracji zużytych węgla aktywnych można wyróżnić dwa kierunki działań. Jednym z nich jest regeneracja węgla aktywnych wykorzystywanych w procesach oczyszczania gazów oraz oczyszczania wód z zanieczyszczeń organicznych. W odniesieniu do węgla aktywnych wykorzystywanych do oczyszczania gazów regeneracja realizowana jest cyklicznie jako jeden z etapów procesu technologicznego i najczęściej połączona jest z odzyskiwaniem zaadsorbowanych substancji. Natomiast w przypadku węgla aktywnych wykorzystywanych w procesach oczyszczania wody regeneracja dotyczy usuwania zaadsorbowanych substancji organicznych drogą ich desorpcji, rozkładu i pirolizy. Etapem końcowym tego procesu jest utlenienie produktów pirolizy w podwyższonej temperaturze za pomocą pary wodnej. Tak zrealizowany proces regeneracji zużytych węgla aktywnych pozwala na odtworzenie pierwotnej struktury porowatej sorbentów węglowych, a niekiedy nawet na jej rozwinięcie.

Proces termicznej regeneracji węgla aktywnych, choć realizowany na skalę przemysłową ma istotne ograniczenia. Przede wszystkim może być wykorzystany tylko w stosunku do węgla aktywnych nasyconych związkami organicznymi i jest ekonomicznie opłacalny jedynie w przypadku dużych instalacji. Metoda ta nie znajduje zastosowania w przypadku węgla aktywnych nasyconych związkami metali oraz gdy uwalniane substancje mogą być korozyjne w stosunku do instalacji. Z tego też względu realizowany jest drugi kierunek postępowania ze zużytymi węglami aktywnymi. Kierunek ten obejmuje procesy regeneracji zużytych węgla aktywnych wykorzystujące głównie metody chemiczne, jak: ługowanie, ekstrakcję, utlenianie katalityczne, katalityczną redukcję, metody elektrochemiczne oraz metody biologiczne. Wymienione metody regeneracji są nie tylko przedmiotem coraz szerszych badań, ale także są już obecnie realizowane w skali półtechnicznej i technicznej.

Należy jednak podkreślić, że wymienione procesy regeneracji realizowane są głównie w odniesieniu do zużytych węgla aktywnych nasyconych substancjami organicznymi. Jednak presja społeczna, względy ekonomiczne, wymuszające ograniczanie ilości powstających odpadów i obniżanie kosztów produkcji, jak i wymogi prawne, motywują do prac nad poszerzeniem możliwości zagospodarowania zużytych węgla aktywnych również z innych obszarów zastosowania, w tym wykorzystywanych jako sorbenty metali ciężkich, katalizatory i nośniki katalizatorów. Te zużyte sorbenty i katalizatory węglowe zawierające metale ciężkie mogą być surowcem wtórnym zarówno ze względu na stosunkowo wysoką, sięgającą nawet kilkunastu procent masy odpadów zawartość metali, ale również z uwagi na granulowany węgiel aktywny, który może być – po odpowiedniej obróbce – ponownie wykorzystany.

Utylizacja wyszczególnionej grupy odpadów jakimi są zużyte węgle aktywne zawierające w swoim składzie metale ciężkie, ze względu na ich różnorodność, jak i charakter zaadsorbowanych na ich powierzchni substancji, jest zagadnieniem specyficznym, mało poznanym i trudnym do opisanego za pomocą wspólnego modelu. Jednak ze względu na:

- istotne zagrożenie dla środowiska, jakie stwarzają te odpady,
- wysoką zawartość metali ciężkich, w tym metali szlachetnych,
- perspektywy rozwoju i upowszechniania technologii z wykorzystaniem węgla aktywnych impregnowanych związkami metali,

uzasadnione jest prowadzenie badań w kierunku:

- regeneracji zużytych węgla aktywnych w celu przywrócenia im właściwości sorpcyjnych,
- odzyskiwania nośnika węglowego,
- odzyskiwania zaadsorbowanych substancji,
- wprowadzania skutecznych sposobów ostatecznego unieszkodliwiania tych odpadów, alternatywnych do spalania lub bezpośredniego składowania.

Wyniki tych badań pozwolą na:

- poszerzenie wiedzy na temat możliwości utylizacji zużytych węglowych sorbentów i katalizatorów, ze szczególnym uwzględnieniem maksymalnego/optimalnego odzyskiwania składników, tzn. węgla aktywnego i/lub metali,
- ocenę możliwości wydłużenia czasu eksploatacji sorbentów węglowych, tzn. „czasu życia produktu”, co jest ważne z punktu widzenia racjonalnej gospodarki.

Celem pracy jest wykazanie, na podstawie badań własnych, że dostępne metody chemicznej regeneracji węgla aktywnych, w tym ekstrakcji nadkrytycznej oraz pole mikrofal i ultradźwięków, mogą być z powodzeniem zastosowane również do regeneracji zużytych węgla aktywnych nasyconych metalami. Istotne znaczenie dla uzyskanych wyników ma fakt, że badaniami objęto węgle aktywne pochodzące z rzeczywistych procesów technologicznych, a w szczególności analizowano możliwość regeneracji węgla aktywnych z takich odpadów, jak:

- zużyty katalizator syntezy octanu winylu węgiel aktywny – octan cynku (ok. 30% wag.) – jest to typowy przykład katalizatora heterogenicznego otrzymywanego na bazie granulowanych węgla aktywnych, wykorzystywanego w skali przemysłowej,
- zużyty katalizator węgla aktywny – pallad (ok. 10% wag.) – katalizator ten znajduje zastosowanie w licznych syntezach organicznych zachodzących w fazie ciekłej, dotychczas nie prowadzono badań nad możliwością jego regeneracji ani nad odzyskiwaniem palladu,
- sorbent węglowy zawierający rtęć (ok. 5% wag.) – pochodzący z instalacji utylizacji lamp rtęciowych, gdzie stosuje się węgiel aktywny do pochłaniania par rtęci – ten rodzaj odpadów powstaje również przy oczyszczaniu gazu ziemnego, oczyszczaniu powietrza i oczyszczaniu ścieków z wybranych

gałęzi przemysłu; odpadem pokrewnym jest zużyty katalizator węgiel aktywny – chlorek rtęci pozostający po produkcji chlorku winylu;

- zużyte i zestarzałe katalizatory pochodzące ze sprzętu ochrony dróg oddechowych – katalizator Cu-Cr-Ag, zawierający na powierzchni nośnika węglowego 9,5% wag. Cu, do 2% wag. Cr, 0,01% wag. Ag oraz katalizator do pochłaniania amoniaku, zawierający do 9,5% wag. Zn – trudno oszacować jak duże jest zużycie tych katalizatorów, ponieważ dane na ten temat są objęte tajemnicą firm produkujących sprzęt ochronny (w Polsce do firm tych należą Fabryka Sprzętu Ratunkowego i Lamp Górniczych „FASER” oraz Przedsiębiorstwo Sprzętu Ochronnego „MASKPOL” S.A.), można jednak przypuszczać, że zużycie tych katalizatorów jest znaczne, biorąc pod uwagę fakt, że sprzęt ochrony dróg oddechowych stosowany jest od dawna i będzie zawsze niezbędny zarówno w ochronie osobistej, jak i zbiorowej. Należy zauważyć, że nawet gdyby sprzęt ten nigdy nie był używany, to pozostanie problem zestarzałych i przeterminowanych wypełnień.

Wyniki dotychczasowych badań prezentowane były w następujących publikacjach:

1. Dąbek L., Świątkowski A., Badania nad usuwaniem substancji aktywnej z katalizatora syntezy octanu winylu, *Przem. Chem.*, 1998, 77 (4), 137-138,
2. Dąbek L., Ekologiczne aspekty stosowania sorbentów węglowych do usuwania metali ciężkich i katalizatorów heterogenicznych typu węgiel aktywny-związki metali, *Przem. Chem.*, 2001, 80(7), 290-294,
3. Dąbek L., Usuwanie rtęci ze zużytych sorbentów węglowych, *Przem. Chem.*, 2001, 80(9), 403-405,
4. Dąbek L., Ocena skuteczności usuwania fazy aktywnej z katalizatorów typu węgiel aktywny – octan cynku metodą wymywania rozpuszczalnikami, *Przem. Chem.*, 2001, 80(11), 517-520,
5. Dąbek L., Repelewicz M., Usuwanie metali z impregnatów węglowych na drodze ługowania. Część I, *Chemia i Inżynieria Ekologiczna*, 2001, 8(7), 689-698,
6. Bezak-Mazur E., Dąbek L., Repelewicz M., Świątkowski A., Guzy J., Usuwanie metali z impregnatów węglowych na drodze ługowania. Część II, *Chemia i Inżynieria Ekologiczna*, 2001, 8(11), 1129-1136,
7. Dąbek L., The use of Supercritical Fluid Extraction in the Carrier Recovery from a Spent Active Carbon-Zinc Acetate Catalyst, *Adsorption Science and Technology*, 2002, 20 (2), 141-150,
8. Dąbek L., Świątkowski A., Dziaduszek J., Studies on the Utilization of Spent Palladium – Activated Carbon (Pd/AC) Catalysts, *Adsorption Science and Technology*, 2002, 20 (7), 683-693,

9. Bezak-Mazur E., Dąbek L., Repelewicz M., Świątkowski A., The Use of Extraction Methods for Recovering Metals and Carriers from Spent Carbon Sorbents and Catalysts, *Adsorption Science and Technology*, 2002, 20(6), 565-571,
10. Dąbek L., Sorption of zinc ions from aqueous solution on regenerated activated carbons, *Journal of Hazardous Materials*, 2003, B101, 191-201,
11. Dąbek L., Badania nad utylizacją zestarzałych węgli aktywnych impregnowanych solami miedzi, chromu i srebra, *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 2004, 7, 151-162,
12. Dąbek L., Wybrane metody regeneracji zużytych węgli aktywnych, IV Krajowa Konferencja Naukowo-Techniczna „Węgiel aktywny w ochronie środowiska i w przemyśle”, Politechnika Częstochowska, Ustronie 2004, 404-418,
13. Dąbek L., Sorpcja p-chlorofenolu na zregenerowanych węglach aktywnych, IV Krajowa Konferencja Naukowo-Techniczna „Węgiel aktywny w ochronie środowiska i w przemyśle”, Politechnika Częstochowska, Ustronie 2004, 143-151,
14. Dąbek L., Regeneracja chemiczna węgli aktywnych po sorpcji jonów Pb(II) z roztworów wodnych, X Ogólnopolskie Mikrosymposium „Adsorpcja i Kataliza w Ochronie Środowiska”, Wydawnictwo Pracowni Adsorpcji i Katalizy w Ochronie Środowiska, Wydział Chemii UAM, Poznań 2004, 209-220,
15. Dąbek L., Świątkowski A., Dziaduszek J., Removal of Adsorbed Organic Impurities from Surface of Spent Catalysts Pd/Activated Carbon, *Adsorption*, 2005, 11, 781-785,
16. Dąbek L., Stabilizacja/solidyfikacja piasku zanieczyszczonego p-chlorofenolem i metanolem z wykorzystaniem zregenerowanego węgla aktywnego oraz cementu, II Kongres Inżynierii Środowiska, Politechnika Lubelska, Lublin 2005, Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN, Vol. 32, 1081-1089,
17. Dąbek L., Świątkowski A., Dziaduszek J., Zastosowanie ekstrakcji plynami w stanie nadkrytycznym do regeneracji zużytego katalizatora Pd-węgiel aktywny, II Kongres Inżynierii Środowiska, Politechnika Lubelska, Lublin 2005, Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN, Vol. 33, 385-392,
18. Dąbek L., Zastosowanie zregenerowanych węgli aktywnych do unieszkodliwiania ziem zanieczyszczonych substancjami ropopochodnymi, Konferencja Naukowo-techniczna „Węgiel aktywny w ochronie środowiska i w przemyśle”, Politechnika Częstochowska, Hajnówka 2006, 181-188,
19. Bezak-Mazur E., Dąbek L., Guzy J., Use of ultrasounds in regeneration of carbon sorbents, *Ecological Chemistry and Engineering*, 2006, 13(3-4), 285-290,
20. Dąbek L., Microwave regeneration of activated carbon, *Environment Protection Engineering*, praca przyjęta do druku (2007),

21. Dąbek L., The Use of Ultrasounds and Electrolysis in Neutralizing Spent Chromium - Copper Catalysts, *Ecological Chemistry and Engineering*, praca przyjęta do druku (2007).

Przeważająca część badań prezentowanych w pracy wykonywana została w ramach dwóch projektów badawczych:

- 3 T09C 046 17 „Badania nad odzyskiwaniem węgla aktywnych z zużytych sorbentów węglowych, wykorzystywanych do usuwania metali ciężkich ze środowiska i katalizatorów typu węgiel aktywny-metale ciężkie”, w którym autorka pracy była głównym wykonawcą,
- 4 T09B 084 25 „Regeneracja zużytych sorbentów węglowych niekonwencjonalnymi metodami chemicznymi” zrealizowanego pod kierownictwem autorki.

5. Metodyka badań

W tabelach 5.1 i 5.2 przedstawiono wykaz węgla aktywnych i katalizatorów wybranych do badań wraz z ich ogólną charakterystyką.

Tabela 5.1. Wykaz wybranych do badań impregnowanych i nasyconych metalami węgla aktywnych

Symbol próbki	Charakterystyka impregnowanych węgla aktywnych
KS-ś	węgiel aktywny impregnowany związkami chromu, miedzi i srebra Cr-Cu-Ag, świeży, handlowy,
KS-z	węgiel aktywny impregnowany związkami chromu, miedzi i srebra Cr-Cu-Ag zestarzały, po długotrwałym kontakcie z powietrzem i wilgocią,
AS-ś	węgiel aktywny impregnowany związkami cynku, świeży, handlowy
AS-z	zużyty węgiel aktywny impregnowany związkami cynku, nasycony parami amoniaku, po okresie leżakowania
W-Hg-A, W-Hg-B	zużyty węgiel aktywny nasycony parami rtęci pochodzący z różnych instalacji utylizacji lamp rtęciowych
Pd/AC	katalizator węgiel aktywny – pallad, zawierający 10% wag. Pd, świeży, handlowy
SC	zużyty katalizator Pd/AC wykorzystany w reakcjach uwodornienia następujących związków chemicznych: C ₅ H ₁₁ CO-Ar, C ₅ H ₁₁ CO-Ar-Ar, C ₆ H ₁₃ -Ar-Ar-CO-C ₇ H ₁₅ , C ₃ H ₇ -Ar-NO ₂ , C ₅ H ₁₁ -Ar-NO ₂
W ₁	węgiel aktywny otrzymany w laboratorium na bazie torfu i zastosowaniu H ₃ PO ₄ jako lepszczka i aktywatora, dokładna preparatyka opisana w pracy [247]
W ₂	węgiel aktywny otrzymany w laboratorium na bazie torfu i zastosowaniu ZnCl ₂ jako lepszczka i aktywatora, dokładna preparatyka opisana w pracy [248]
W ₃	węgiel aktywny otrzymany w laboratorium na bazie trocin i zastosowaniu ZnCl ₂ jako lepszczka i aktywatora, dokładna preparatyka opisana w pracy [247]
W-R4ex	węgiel aktywny handlowy firmy Norit
WDex	węgiel aktywny, świeży, handlowy firmy GRYFSKAND, wykorzystany w pracy jako materiał porównawczy

5.1. Przygotowanie próbek zużytych węgla aktywnych i katalizatorów do badań

Reprezentatywne próbki węgla aktywnych i katalizatorów suszono do stałej masy w temperaturze 378 K, a następnie pobierano do badań zgodnie z procedurą postępowania zalecaną dla materiałów stałych [248].

Węgiel aktywny WDex przed wykorzystaniem w badaniach płukano w gorącej wodzie destylowanej, w celu usunięcia pyłu węglowego, a następnie wysuszono do stałej masy w temperaturze 378 K.

Przedstawione w pracy wyniki badań są średnią arytmetyczną minimum trzech wartości wyników pomiarów mieszczących się w granicach błędu pomiaru.

Tabela 5.2. Wykaz wybranych do badań katalizatorów węgla aktywny – octan cynku K_{OW}

Symbol, preparatyka i powierzchnia właściwa węgla aktywnego użytego jako nośnik katalizatora	Sposób preparatyki katalizatora lub pochodzenie	Symbol katalizatora	Zawartość octanu cynku, % wag.
1	2	3	4
-	Świeży, handlowy katalizator firmy Norit	K _{OW-H}	38,4%
-	Świeży, handlowy katalizator produkcji włoskiej	K _{OW-W}	30,75%
-	Katalizator produkcji włoskiej, zużyty w instalacji laboratoryjnej	K _{OW-W_{ziab}}	26,9%
-	Katalizator produkcji włoskiej, zużyty w procesie technologicznym	K _{OW-W_{zlech}}	26,7%
W ₁ , 1060 m ² /g	Katalizatory otrzymano przez impregnację węgla aktywnego metandowym 0,4 M roztworem octanu cynku (przy zachowaniu proporcji 2g węgla aktywnego: 15 cm ³ roztworu). Impregnację prowadzono w temperaturze 333 K przez 4 godziny całkowicie odparowując rozpuszczalnik strumieniem przepływającego azotu. Po impregnacji katalizator suszono w temp. 303 K przez 24 godz., a następnie w temp. 353 K przez 2 godz.	K _{OW-W₁}	34,8%
W ₂ , 1120 m ² /g		K _{OW-W₂}	36,25%
W ₃ , 1500 m ² /g		K _{OW-W₃}	31,7%
W-R4ex, handlowy, firmy Norit 1340 m ² /g	Katalizator otrzymano przez impregnację węgla aktywnego W-R4-ex wodnym 1M roztworem octanu cynku (przy zachowaniu proporcji 2 g węgla aktywnego: 15 cm ³ roztworu). Proces prowadzono pod chłodnicą zwrotną, w temperaturze 353 K przez 6 godzin. Po impregnacji katalizator suszono w temperaturze 378 K przez 2 godz.	K _{OW-W-R4-ex-1}	34,8%
	Katalizator otrzymano przez impregnację węgla aktywnego wodnym 1M roztworem octanu cynku (przy zachowaniu proporcji 2g węgla aktywnego:15 cm ³ roztworu). Impregnację prowadzono w temperaturze 353 K przez 4 godziny, z równoczesnym odparowywaniem rozpuszczalnika strumieniem przepływającego azotu. Otrzymany katalizator suszono w temp. 378 K przez 2 godz.	K _{OW-W-R4-ex-2}	35,8%

cd. tabeli 5.2

1	2	3	4
W_{on} węgiel aktywny W-R4-ex odpociekony HF/HCl, 1420 m ² /g	Katalizatory otrzymano przez impregnację węgla aktywnego metandolowym 0,4 M roztworem octanu cynku (przy zachowaniu proporcji 2g węgla aktywnego:15 cm ³ roztworu). Impregnację prowadzono w temperaturze 333 K przez 4 godziny całkowicie odparowując rozpuszczalnik strumieniem przepływającego azotu. Po impregnacji katalizator suszono w temp. 303 K przez 24 godz., a następnie w temp. 353 K przez 2 godz.	K _{OW} - W-R4-ex-3	35,9%
W_{ow} węgiel aktywny W _{on} wygierzewany w strumieniu argonu, 1273 K, 1360 m ² /g		K _{OW} - W _{on}	29,9
W_{ou} , węgiel aktywny W _{on} utleniony HNO ₃ , 353 K, 1340 m ² /g		K _{OW} - W _{ow}	34,2
		K _{OW} - W _{ou}	15,7

5.2. Charakterystyka ogólna badanych próbek

Zawartość popiołu w zregenerowanych węglach aktywnych oznaczono zgodnie z normą PN-82/C-97555.08 Węgla aktywne. Metodyka badań. Oznaczanie zawartości popiołu.

Liczbę jodową zregenerowanych węgli aktywnych oznaczono zgodnie z normą PN-83/C-97555.04 Węgla aktywne. Metodyka badań. Oznaczanie liczby jodowej.

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.

5.3. Spalanie zestarzałego katalizatora KS-z

Zestarzały katalizator KS-z spalono w temperaturze 873 K, 1073 K oraz 1373 K w czasie 2 godz. Popiół oznaczono odpowiednio symbolami P1, P2 i P3, a następnie poddano go dalszym badaniom.

5.4. Mineralizacja badanych węgli aktywnych i katalizatorów

Mineralizację badanych węgli aktywnych i katalizatorów prowadzono z wykorzystaniem mineralizatora mikrofalowego UniClever (o częstotliwości 2450 MHz) z wykorzystaniem stężonego kwasu HNO₃. Proces mineralizacji prowadzono w dwóch etapach. Etap pierwszy – 5 min grzania przy wykorzystaniu 80% mocy generatora, etap drugi – 10 min grzania przy wykorzystaniu 100% mocy generatora. Roztwory otrzymane po mineralizacji poddawano dalszym badaniom.

5.5. Zdjęcia w mikroskopie skaningowym

Zdjęcia powierzchni wszystkich próbek badanych w pracy wykonano w mikroskopie skaningowym EME JSM 5400 JEOL z mineralizatorem rentgenowskim JSJS Serii 300 Oxford Instruments. Wyniki analiz podawane w pracy są wartością średnią z 10 punktów pomiarowych obserwowanego charakterystycznego fragmentu powierzchni.

5.6. Analizy spektrofotometryczne (XRD, TXRF, XPS)

Analizę XRD badanych katalizatorów wykonano z wykorzystaniem dyfraktometru Simens D500, promieniowanie CuK α ($\lambda = 0,154$ nm).

Analizę zawartości Pd w próbkach badanych katalizatorów wykonano metodą rentgenowskiej analizy fluorescencyjnej z całkowitym odbiciem wiązki padającej (TXRF). Układ pomiarowy składał się z: lampy rentgenowskiej (Siemens) z anodą Mo o mocy 3 kW, zasilacza Kristalloflex 710H (60 mA, 55 kV, 0,02% stabilność),

detektora Si(Li) oraz ACCUSPEC – karty wielokanałowego analizatora wraz z oprogramowaniem do jakościowo-ilościowej analizy AXIL.

Widma XPS badanych katalizatorów wykonano przy użyciu spektrofotometru ESCALAB-210 firmy VG Scientific, przy wykorzystaniu promieniowania rentgenowskiego Al K α i parametrach pracy lampy 15 kV, 20 mA. Pomiary w regionach poszukiwanych składników Pd i C prowadzono przy stałej wartości CAE 30eV. Dodatkowo mierzono widmo przeglądowe przy CAE 50eV.

5.7. Uproszczona ekstrakcja sekwencyjna KS-ś, KS-z, AS-ś, AS-z

Uproszczoną ekstrakcję sekwencyjną prowadzono w trzech etapach zgodnie z procedurą opisaną przez Calmano i Förstnera [249]:

Etap 1

Próbkę wybranego do badań impregnowanego węgla aktywnego zadawano 0,11M roztworem CH₃COOH i wytrząsano na wytrząsarce przez 12 godz. Następnie sączono, oddzielono przesącz i poddano go analizie na zawartość metali, a pozostałą frakcję węglową przeniesiono do etapu 2.

Etap 2

Frakcję węglową z etapu 1 zadawano 0,1M roztworem NH₂OH·HCl o pH 2,0 (do ustalenia pH wykorzystano roztwór HNO₃). Próbkę wytrząsano przez 12 godz. na wytrząsarce. Następnie sączono, oddzielono przesącz i poddano go analizie na zawartość metali, a pozostałą frakcję węglową przeniesiono do etapu 3.

Etap 3

Frakcję węglową z etapu 2 zadawano 8,8M roztworem H₂O₂ i ogrzewano dwukrotnie do temperatury 358 K, następnie dodawano 1,0M roztwór CH₃COONH₄ i pozostawiono na 2 godz. Oddzielono przesącz i poddano go analizie na zawartość metali.

Dodatkowo, już poza procedurą ekstrakcji sekwencyjnej, frakcję węglową po trzecim etapie poddano mineralizacji mikrofalowej (pkt 5.4) i oznaczono zawartość metali.

5.8. Usuwanie związków metali z powierzchni KS-ś, KS-z, AS-ś, AS-z

Ługowanie wodą destylowaną w temperaturze pokojowej

Odważone próbki badanych katalizatorów zadawano wodą destylowaną w proporcji 1 g:20 cm³, umieszczano w zamkniętych kolbach stożkowych i wytrząsano przez 6 godzin. Po rozdzieleniu mieszaniny węgiel aktywny suszono do stałej masy w temperaturze 378 K, a roztwór poddawano analizie na zawartość metali.

Ługowanie kwasem azotowym (V) w temperaturze pokojowej

Odważone próbki badanych katalizatorów zadawano 6M roztworem kwasu azotowego(V) w proporcji 1 g:20 cm³, umieszczano w zamkniętych kolbach stożkowych i wytrząsano przez 6 godzin. Po rozdzieleniu mieszaniny węgiel aktywny suszono do stałej masy w temperaturze 378 K, a roztwór poddawano analizie na zawartość metali.

Ługowanie wodą amoniakalną w temperaturze pokojowej

Odważone próbki badanych katalizatorów zadawano 5% roztworem NH₄OH w proporcji 1 g:20 cm³, umieszczano w zamkniętych kolbach stożkowych i wytrząsano przez 6 godzin. Po rozdzieleniu mieszaniny węgiel aktywny suszono do stałej masy w temperaturze 378 K, a roztwór poddawano analizie na zawartość metali.

Ługowanie wodą destylowaną w temperaturze wrzenia

Odważone próbki badanych katalizatorów zadawano wodą destylowaną w proporcji 1g:20 cm³ i ogrzewano pod chłodnicą zwrotną przez 1 godz. Po ochłodzeniu mieszaninę przesączono przez sącdek średni. Węgle na sączku zawrócono do kolby, dodawano ponownie określoną objętość wody destylowanej i ogrzewano przez 1 godz. Po wychłodzeniu całość przesączono przez sącdek do kolby miarowej. Zarówno węgle, jak i chłodnicę oraz kolbę przemyto wodą destylowaną. Wszystkie roztwory połączono i poddano analizie na zawartość metali.

Ługowanie kwasem azotowym(V) w temperaturze wrzenia

Odważone próbki badanych katalizatorów zadawano 6M roztworem kwasu azotowego(V) w proporcji 1 g:20 cm³ i ogrzewano pod chłodnicą zwrotną przez 1 godz. Po ochłodzeniu mieszaninę przesączono przez sącdek średni. Węgle na sączku ponownie umieszczono w kolbie, dodawano ponownie określoną objętość kwasu i ogrzewano przez 1 godz. Po wychłodzeniu całość przesączono przez sącdek do kolby miarowej. Zarówno węgle, jak i chłodnicę oraz kolbę przemyto wodą destylowaną. Wszystkie roztwory połączono i poddawano analizie na zawartość metali.

Ługowanie wodą amoniakalną w temperaturze wrzenia

Odważone próbki badanych katalizatorów zadawano 5% roztworem NH₄OH w proporcji 1 g:20 cm³ i ogrzewano pod chłodnicą zwrotną przez 1 godz. Po ochłodzeniu mieszaninę przesączono przez sącdek średni. Węgle na sączku ponownie umieszczono w kolbie, dodawano ponownie określoną objętość roztworu amoniaku i ogrzewano przez 1 godz. Po wychłodzeniu całość przesączono przez sącdek do kolby miarowej. Zarówno węgle, jak i chłodnicę oraz kolbę przemyto wodą destylowaną. Wszystkie roztwory połączono i poddawano analizie na zawartość metali.

5.9. Usuwanie związków cynku z powierzchni katalizatorów

Każdy z katalizatorów węgiel aktywny-octan cynku poddano procesowi ługowania na gorąco odpowiednio: wodą destylowaną, roztworem 0,1M kwasu octowego oraz 0,1M i 0,01M roztworami kwasu solnego. Odmywanie wodą prowadzono ośmiokrotnie przy zachowaniu proporcji 1 g katalizatora: 100 cm³ roztworu. Identyczną procedurę stosowano podczas ługowania katalizatorów roztworem kwasu octowego. Węgłe aktywne po ługowaniu płukano wodą destylowaną do odczynu obojętnego.

W przypadku ługowania roztworami kwasu solnego sposób postępowania był inny: próbki katalizatora ługowano (przy zachowaniu proporcji jak wyżej) czterokrotnie świeżymi porcjami 0,1M kwasu solnego, następnie – także czterokrotnie świeżymi porcjami 0,01M kwasu solnego.

Węgłe aktywne po ługowaniu kwasem solnym płukano wodą destylowaną do zaniku jonów Cl⁻ (reakcja z AgNO₃).

Zregenerowane węgle aktywne suszono w temp. 378 K do stałej masy.

5.10. Usuwanie związków organicznych z powierzchni zużytych katalizatorów K_{OW}-W_{zlab} i K_{OW}-W_{ztech}

Do usuwania związków organicznych obecnych na powierzchni przepracowanych katalizatorów K_{OW}-W_{zlab}, K_{OW}-W_{ztech} zastosowano trójstopniową procedurę z wykorzystaniem kolejno n-heksanu, acetonu i octanu etylu jako rozpuszczalników. Proces prowadzono następująco: naważkę katalizatora wraz z rozpuszczalnikiem (5 g katalizatora: 100 cm³ rozpuszczalnika) umieszczano w kolbie kulistej i ogrzewano pod chłodnicą zwrotną przez 1 godz. Ekstrakcję powtarzano czterokrotnie. Po odsączeniu heksanu katalizator suszono w temperaturze 343 K przez 2 godz. Po wysuszeniu procedurę powtarzano, stosując kolejny rozpuszczalnik jakim był aceton, a katalizator suszono w temperaturze 333 K. W trzecim etapie wypłukiwania zastosowano w analogiczny sposób octan etylu, a katalizator suszono w temperaturze 353 K. Następnie katalizatory poddano procesowi usuwania octanu cynku drogą ługowania roztworami kwasu solnego zgodnie z procedurą podaną w pkt 5.9.

5.11. Wykorzystanie energii mikrofal do regeneracji węgla aktywnych

Ługowanie

Próbki katalizatorów KS-z oraz katalizatorów K_{OW}-W_{ztech} zadawano roztworami ługującymi, jak: H₂O_{dest.}, 0,01M HCl, 0,10M HCl, 0,10M CH₃COOH, 1,0M HNO₃, 1:1 HCl, 1:1 HNO₃ (obj:obj) w proporcji 1 g:25 cm³ i poddano działaniu pola mikrofal o częstotliwości 2450 MHz. Na podstawie prób ustalono, że dla procesu ługowania optymalna będzie dwuetapowa procedura ogrzewania:

I etap – 60% mocy generatora przez 5 minut,

II etap – 80% mocy generatora przez 5 min.

Ługowanie prowadzono jedno- lub trzykrotnie w tych samych warunkach, zadając za każdym razem nową porcję roztworu ługującego. Po odsączeniu zregenerowane węgle aktywne płukano wodą destylowaną do odczynu obojętnego, a następnie suszono w temperaturze 378 K do stałej masy.

Węgiel aktywny odzyskany z katalizatora KS-z na drodze ługowania roztworem 1:1 HNO₃ (obj:obj) w obecności pola mikrofal oznaczono symbolem WA-KS i wykorzystano w dalszych badaniach.

Bezpośrednie działanie pola mikrofal

Zużyty katalizator $K_{OW-W_{tech}}$ poddano bezpośredniemu działaniu energii mikrofal o częstotliwości 2450 MHz przy wykorzystaniu 20% mocy generatora przez 10 i 30 min. Zarejestrowana temperatura wewnątrz urządzenia mikrofalowego wynosiła 448-453 K. Następnie katalizatory poddano jednokrotnemu ługowaniu roztworami: H₂O_{dest.}, 0,01M HCl, 0,10M HCl, 0,10M CH₃COOH, 1,0M HNO₃ jak wyżej.

5.12. Badanie wpływu ultradźwięków na węgiel aktywny oraz na skuteczność ługowania

Badania wpływu działania ultradźwięków na węgiel aktywny oraz skuteczność procesu ługowania katalizatora KS-z prowadzono przy użyciu łaźni ultradźwiękowej cyfrowej firmy Bandelin, typ DK 514 BP (częstotliwość 35 kHz, max moc 2×450 W, moc grzania 600 W), z możliwością regulacji mocy ultradźwięków w zakresie 10-100% oraz temperatury od 293 K do 353 K.

Odważoną próbkę węgla aktywnego lub katalizatora wraz z roztworem ługującym, jakim był odpowiednio: w przypadku badań wykonywanych na węglu aktywnym WDex woda destylowana i 0,10M HCl, a dla katalizatora KS-z woda destylowana i 0,05M roztwór H₂SO₄, umieszczano w zlewce szklanej, która zanurzana była w łaźni ultradźwiękowej. Badane próbki poddawane były działaniu ultradźwięków w czasie od 5 min do 60 min przy wykorzystaniu od 10% do 100% mocy generatora. W roztworach znad zregenerowanych węgli aktywnych oznaczono stężenie miedzi i chromu. Węgłe aktywne po płukaniu do odczynu obojętnego i wysuszeniu w temperaturze 378 K ważono i oznaczono ubytek masy.

5.13. Elektrochemiczne wydzielanie miedzi z roztworów po ługowaniu

Proces elektrolizy miedzi z roztworów po ługowaniu prowadzono dla dwu przypadków. W pierwszym – naważkę katalizatora KS-z umieszczano w naczyniu i zalewano roztworem 0,05M H₂SO₄. W drugim przypadku proces elektrolizy miedzi prowadzono z roztworów powstałych po procesie ługowania katalizatora KS-z roztworem 0,05M H₂SO₄ w obecności ultradźwięków o częstotliwości 35 kHz.

Proces ten realizowano z wykorzystaniem elektrolizera laboratoryjnego typ EP5-1 z elektrodami platynowymi. Elektrolizę realizowano w temperaturze 298 K przy natężeniu prądu 3 A (w końcowym etapie zwiększając do 5 A). Ilość wydzielonej miedzi oznaczono na podstawie różnicy mas katody przed i po procesie elektrolizy. Proces elektrolizy prowadzono do momentu, gdy na elektrodzie nie obserwowano już wydzielania się miedzi.

5.14. Sorpcja jonów Pb(II) z roztworów wodnych na zregenerowanym węglu aktywnym WA-KS

– w warunkach statycznych

Do 5 kolb stożkowych odważono po ok. 0,25 g badanych węgla aktywnych i zadano 100 cm³ roztworów Pb(II) o stężeniach 2 mg/dm³, 20 mg/dm³, 40 mg/dm³, 80 mg/dm³, 100 mg/dm³ i pH 2, i wytrząsano przez 24 godz. w temperaturze pokojowej. W roztworze z nad węglu aktywnych oznaczono stężenie równowagowe jonów Pb(II) i obliczono wielkość sorpcji.

– w warunkach dynamicznych

Badania sorpcji w warunkach dynamicznych prowadzono w kolumnie sorpcyjnej o średnicy 20 mm, którą wypełniono węglem aktywnym WA-KS (zregenerowany wg procedury podanej w pkt 5.11) do wysokości 15 cm. Przez złożę węgla aktywnego WA-KS (oraz złożę po kolejnych procesach regeneracji), przepuszczano roztwór jonów Pb(II) (z prędkością 0,75 dm³/h), aż do momentu pojawienia się ołowiu w wycieku. Analizę zawartości ołowiu w eluacie prowadzono dla kolejnych porcji zebranego roztworu.

Ilość zaadsorbowanego ołowiu obliczono ze wzoru (1):

$$m_i = m_{i-1} + 0,1(C_o - C_f) \quad (1)$$

gdzie: m_{i-1} – ilość ołowiu zaadsorbowana z poprzednich porcji roztworu, mg

C_o – stężenie początkowe jonów 100 mg Pb(II) /dm³ w roztworze wprowadzanym na kolumnę,

C_f – stężenie jonów Pb(II) w filtracie, mg/dm³,

0,1 – objętość kolejnej porcji filtratu, dm³.

Ładunek adsorbatu w złożu q obliczono ze wzoru (2):

$$q = m_i / m_{WA} \quad (2)$$

gdzie: m_i – ilość zaadsorbowanego ołowiu, mg,

m_{WA} – masa węgla aktywnego, g

5.15. Regeneracja węgla aktywnego WA-KS po sorpcji jonów Pb(II)

– w warunkach statycznych

Węgle aktywne nasycone jonami Pb(II), po oddzieleniu od roztworu, bez suszenia, poddawano procesowi regeneracji. Węgle te ługowano odpowiednio roztworem 0,1M HCl (oznaczone jako WA-KS/HCl-1, 2 lub 3 w zależności od krotności regeneracji), roztworem 0,1M NaOH (oznaczone jako WA-KS/NaOH-1 lub 2) oraz roztworem 0,1M HCl, roztworem 0,1M NaOH i ponownie roztworem 0,1M HCl (oznaczone jako WA-KS/HCl/NaOH/HCl-1, 2 lub 3 w zależności od krotności regeneracji). Regenerację prowadzono w temperaturze pokojowej wytrząsając każdorazowo węgiel ze 100 cm³ roztworu regenerującego przez 1 godz. w temperaturze pokojowej. Następnie dekantowano roztwór z nad węglą aktywnego i oznaczano w nim stężenie jonów Pb(II). Regenerację prowadzono aż do momentu, gdy w zdekantowanym roztworze nie stwierdzono obecności jonów ołowiu. Następnie zregenerowane węgle aktywne płukano wodą destylowaną do odczynu obojętnego. Na węglach aktywnych po regeneracji, bez suszenia, ponownie prowadzono proces sorpcji wg procedury podanej w pkt 5.14.

– w warunkach dynamicznych

Regenerację węgla aktywnego nasyconego ołowiem prowadzono przepuszczając (z prędkością 0,75 dm³/h) przez kolumnę z nasyconym węglem aktywnym kolejno po 100 cm³ 0,1M roztworu HCl, 0,1M roztworu NaOH i ponownie 0,1M roztworu HCl, aż do zaniku reakcji na obecność jonów Pb(II). Następnie węgiel aktywny w kolumnie płukano wodą destylowaną aż do uzyskania obojętnego odczynu odcieku. Na zregenerowanym węglu aktywnym oznaczonym odpowiednio WA-KS/HCl/NaOH/HCl-1, 2 lub 3 (w zależności od krotności regeneracji) prowadzono ponownie proces sorpcji.

5.16. Test wymywalności rtęci ze zużytych węgli aktywnych

Test wymywalności rtęci ze zużytych węgli aktywnych wykonano wg procedury TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure). W pierwszym etapie oznaczono pH wyciągu wodnego badanych próbek W-Hg-A i W-Hg-B. W tym celu 5 g próbki zalewano 95 cm³ wody destylowanej i całość intensywnie mieszano przez 5 min, po czym zmierzono pH. Odczyn roztworu w przypadku obu próbek był na poziomie pH 6,5. Z tego też względu do ługowania zastosowano roztwór lodowatego kwasu octowego o pH 4,9.

Proces ługowania prowadzono przy zachowaniu proporcji sucha masa odpadów: roztwór ługujący 1:20. Całość wytrząsano przez 18 godz., a następnie pozostawiano na 2 godz. i po upływie tego czasu pobierano próbkę roztworu do analizy na zawartość Hg(II).

5.17. Usuwanie rtęci ze zużytych sorbentów węglowych W-Hg-A i W-Hg-B

Ługowanie kwasem azotowym(V) w temperaturze pokojowej

Odważano porcję nasyconego rtęcią węgla aktywnego, zalewano roztworem 6M kwasu azotowego(V) i wytrząsano przez 6 godzin w układzie zamkniętym. Następnie zawartość przesączono przez sączek średni do kolby miarowej. Węgle na sączku przemywano zakwaszoną HNO_3 wodą destylowaną. Węgiel z sączka zwracano ponownie do kolby i procedurę powtarzano trzykrotnie, stosując za każdym razem nową porcję kwasu azotowego. Roztwory po ługowaniu poddawano badaniu na zawartość rtęci.

Ługowanie wodą królewską w temperaturze pokojowej

Odważano porcję nasyconego rtęcią węgla aktywnego, zalewano wodą królewską $\text{HCl}:\text{HNO}_3$ 3:1 i wytrząsano przez 6 godzin w układzie zamkniętym. Następnie dekantowano roztwór nad węglem aktywnym do kolby miarowej. Węgle przemywano zakwaszoną HNO_3 wodą destylowaną. Węgiel z sączka zwracano do kolby i procedurę powtarzano trzykrotnie, stosując za każdym razem nową porcję kwasu azotowego. Roztwory po ługowaniu poddawano badaniu na zawartość rtęci.

Ługowanie kwasem azotowym(V) w temperaturze wrzenia

Odważaną porcję nasyconych rtęcią węgli aktywnych, zalewano roztworem 6M kwasu azotowego(V) i ogrzewano pod długą chłodnicą zwrotną przez 1 godz. Następnie chłodnicę przemyto zakwaszoną wodą destylowaną. Zawartość przesączono przez sączek średni do kolby, a węgiel na sączku przemyto zakwaszoną wodą destylowaną. Węgiel z sączka zwracano do kolby i procedurę powtarzano trzykrotnie, stosując za każdym razem nową porcję kwasu azotowego(V). Roztwory po ługowaniu poddawano badaniu na zawartość rtęci.

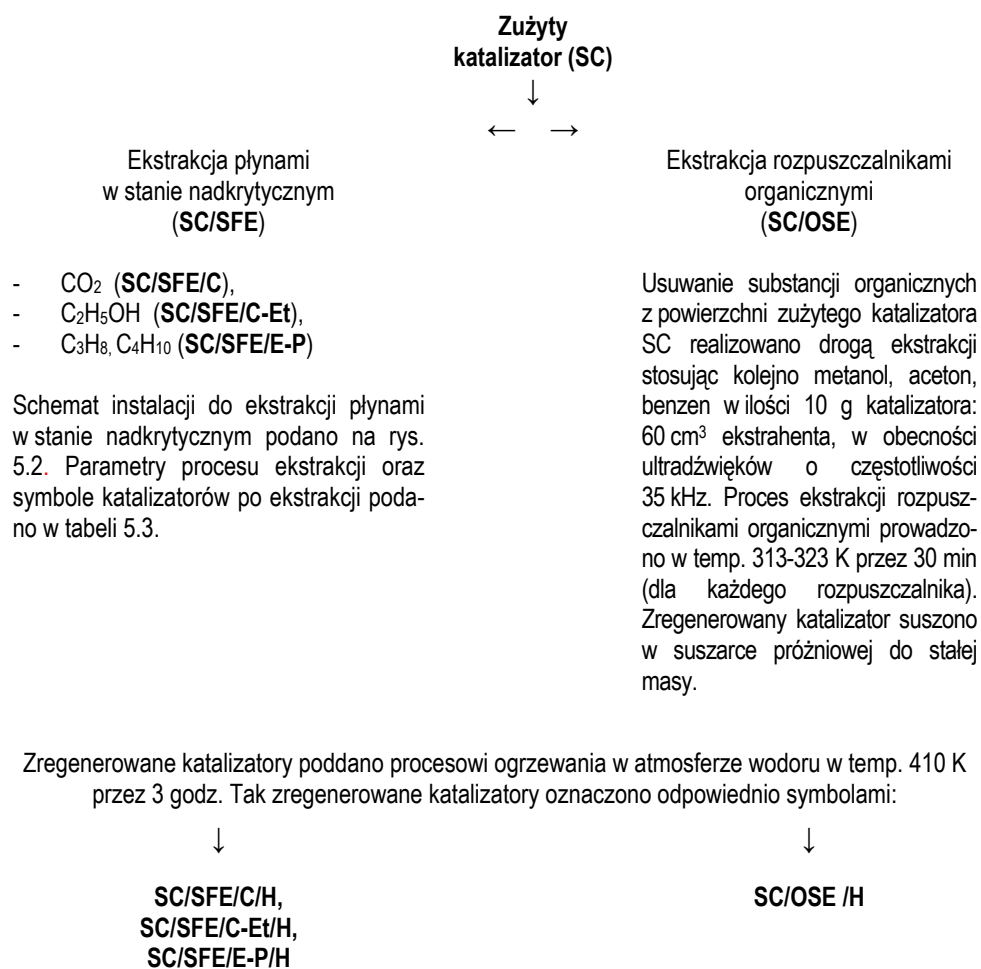
5.18. Ekstrakcja katalizatorów $K_{\text{OW-W}}$ i $K_{\text{OW-W}_{\text{ztech}}}$ płynami w stanie nadkrytycznym

Próbki badanych katalizatorów $K_{\text{OW-W}}$ i $K_{\text{OW-W}_{\text{ztech}}}$ poddano ekstrakcji płynami w stanie nadkrytycznym metodą dynamiczną. Schemat instalacji do ekstrakcji płynami w stanie nadkrytycznym podano na rys. 5.1. Parametry procesu ekstrakcji oraz symbole katalizatorów po ekstrakcji podano w tabeli 5.3

Katalizatory $K_{\text{OW-W/SFE}}$ i $K_{\text{OW-W}_{\text{ztech/SFE}}}$ poddano ługowaniu trzykrotnie roztworem 0,1M kwasu solnego w temperaturze wrzenia wg procedury podanej w pkt 5.9.

5.19. Regeneracja zużytego katalizatora SC

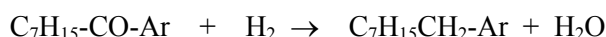
Schemat regeneracji zużytego katalizatora SC podano na rysunku 5.2.



Rys. 5.2. Schemat regeneracji zużytego katalizatora pallad-węgiel aktywny SC

5.20. Ocena aktywności zregenerowanych katalizatorów SC/SFE/C/H, SC/OSE/H, SC/SFE/C-Et/H SC/SFE/E-P/H

Zregenerowane katalizatory SC/SFE/C/H, SC/OSE/H, SC/SFE/C-Et/H, SC/SFE/E-P/H poddano testowaniu w reakcji redukcji oktanoilobenzenu wodorem:



Do badań użyto 40,8-53 g (0,2-0,26 mola) ketonu oraz 1,3 g katalizatora świeżego węgiel aktywny-Pd oraz katalizatorów zregenerowanych. Przez układ przepuszczano wodór (o czystości ok. 99%) jako reduktor. Aktywność katalizatora oceniono na podstawie pomiaru zużycia wodoru w stosunku do wartości teoretycznej niezbędnej w tej reakcji oraz czasu reakcji.

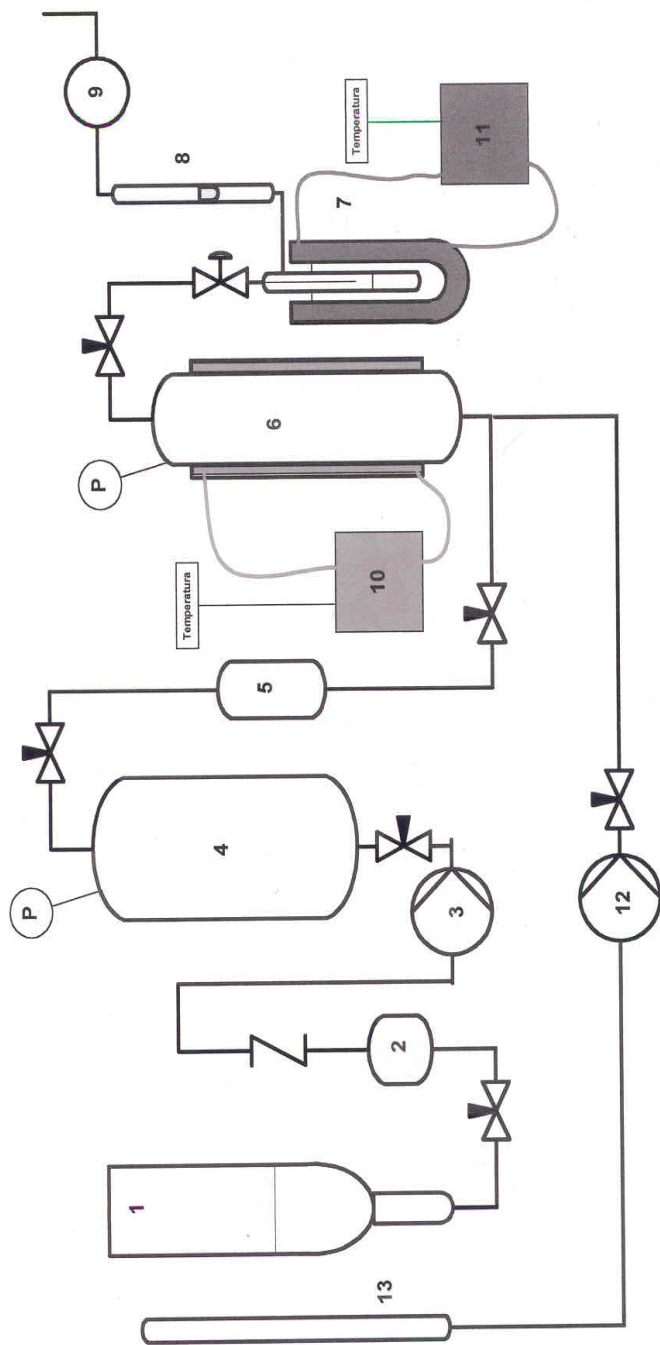
5.21. Izotermie sorpcji jonów Zn(II) z roztworów wodnych na zregenerowanych węglach aktywnych

Izotermie sorpcji jonów cynku na wybranych zregenerowanych węglach aktywnych wyznaczono wykorzystując roztwory cynku o stężeniach od 2; 4; 6; 8 i 10 x 10⁻³M i odczynie w zakresie pH 4,0÷6,0. Z badań kinetyki sorpcji wynikało, że czas niezbędny do ustalenia się równowagi wynosił 3 godz.

5.22. Izotermie sorpcji p-chlorofenolu na zregenerowanych węglach aktywnych

Izotermie sorpcji p-chlorofenolu na wybranych zregenerowanych węglach aktywnych wyznaczono, wykorzystując roztwory o stężeniach 20; 30; 50; 70 i 100 mg/dm³ i odczynie w zakresie pH 4,0÷5,0 korygowanym za pomocą roztworu 0,05M HCl. Z badań kinetyki sorpcji wynikało, że czas niezbędny do ustalenia się równowagi wynosił 2 godz.

Stężenie p-chlorofenolu w roztworach po procesie sorpcji oznaczano metodą HPLC zgodnie z procedurą podaną w pkt 5.23.



Rys. 5.3. Schemat instalacji do ekstrakcji zużytych węgla aktywnych płynami w stanie nadkrytycznym: 1 – zbiornik ciśnieniowy CO₂ (lub innego ekstrahenta), 2 – filtr, 3 – pompa, 4 – bufor wysokociśnieniowy, 5 – osuszacz z sitami molekularnymi, 6 – ekstraktor, 7 – odbieralnik w komorze chłodzącej, 8 – rotametr, 9 – gazomierz, 10 – termostat, 11 – termostat, 12 – pompa dla alkoholu etylowego, 13 – zbiornik alkoholu etylowego

Tabela 5.3. Zbiorcze zestawienie warunków i parametrów procesu ekstrakcji płynami w stanie nadkrytycznym zużytego katalizatora SC oraz katalizatorów K_{OW-W} i $K_{OW-W_{ztech}}$, ($m = 17,10$ g, $T = 333$ K, $p = 16$ MPa)

Katalizator poddany ekstrakcji	K_{OW-W}	$K_{OW-W_{ztech}}$	K_{OW-W}	$K_{OW-W_{ztech}}$	SC
Całkowity czas ekstrakcji, h	3	3	7	7	7
Czas podawania etanolu ²⁾ , h	-	-	5	5	5
Masa podanego CO ₂ , g	235,2	235,2	548,8	548,8	548,8
Masa podanego etanolu, g	-	-	20,25	20,25	20,25
Masa podanej frakcji etan-propan 1:9 ³⁾ , g					545,2
Symbol katalizatora po procesie ekstrakcji	$K_{OW-W/SFE}$	$K_{OW-W_{ztech}/SFE}$	$K_{OW-W/SFE_{Et}}$	$K_{OW-W_{ztech}/SFE_{Et}}$	SC/SFE/C-Et SC/SFE/E-P

- 1) – wprowadzanie CO₂ do układu rozpoczęto od ciśnienia 0,2 MPa i stopniowo podnoszono ciśnienie i temperaturę aż do uzyskania warunków procesu
- 2) – etanol podawano przez 5 godzin eksperymentu, a następnie przez 2 godziny usuwano etanol z ekstraktora za pomocą CO₂ w stanie nadkrytycznym
- 3) – temperatura krytyczna dla mieszaniny etan-propan 1:9 wynosi 314 K

5.23. Oznaczanie stężenia p-chlorofenolu

Stężenie p-chlorofenolu oznaczano metodą HPLC z wykorzystaniem chromatografu cieczowego firmy Hitachi z detektorem UV-VIS L-7420 LaChrom i kolumną chromatograficzną Lichrospher RP-18, po uprzednim wydzieleniu analitu drogą ekstrakcji do fazy stałej. Elucję p-chlorofenolu z kolumnienek prowadzono metanolem. Analizę chromatograficzną p-chlorofenolu wykonywano według procedury MERCK „HPLC Application Note 900211 bdh dla chlorofenoli w matrycy standardowej”. Fazę mobilną stanowił układ rozpuszczalników metanol:woda 60:40. Detekcję prowadzono przy długości fali $\lambda = 230$ nm.

5.24. Oznaczanie stężeń metali w roztworach

Oznaczanie stężenia rtęci

Rtęć w roztworach oznaczano techniką zimnych par absorpcyjnej spektrometrii atomowej zgodnie z normą PN-92/C-87070.06 Oznaczanie rtęci.

Oznaczanie stężenia cynku

Stężenie cynku oznaczano odpowiednio:

- w katalizatorach syntezy octanu winylu oraz AS-ś i AS-z oznaczano następująco – badany katalizator spalano w temperaturze 1073 K, a pozostałość po spalaniu rozpuszczano w mieszaninie stężonych HCl:NH₃ 1:5 (obj:obj). Uzyskany roztwór miareczkowano 0,1M roztworem wersenianu disodu wobec czerni eriochromowej T jako wskaźnika w środowisku buforu amonowego;
- w roztworach po sorpcji na zregenerowanych węglach aktywnych oznaczono z wykorzystaniem testów MERCK Spectroquant 14832 (0,05-2,5 mgZn/dm³);
- w węglach aktywnych po regeneracji oznaczano metodą elektrochemiczną na analizatorze AutoLab LaborTech po wcześniejszym spalaniu próbki w temperaturze 1073 K i rozpuszczeniu pozostałość po spalaniu w mieszaninie stężonych HCl:NH₃ 1:5 (obj:obj).

Oznaczanie stężenia miedzi i chromu w roztworach

Stężenie miedzi i chromu oznaczano odpowiednio:

- w roztworach po wcześniejszej mineralizacji KS-ś i KS-z oznaczenie wykonano metodą adsorpcyjnej spektroskopii atomowej AAS PN-ISO 11047:2001 (Oznaczanie kadmu, chromu, kobaltu, miedzi, ołowiu, manganu, niklu i cynku w ekstraktach. Metody płomieniowej i elektrotermicznej absorpcyjnej spektrometrii atomowej);
- w roztworach po ługowaniu oznaczenie wykonano spektrofotometrycznie przy pomocy testów MERCK dla miedzi 14553 Spectroquant (0,1-8,0 mgCu/dm³) oraz dla chromu 14552 Spectroquant (0,05-2,0 mgCr/dm³, 0,11-4,46 mg CrO₄/dm³) z wykorzystaniem spektrofotometru Spectroquant NOVA 60.

Oznaczanie stężenia ołowiu

Stężenie Pb(II) w roztworach po sorpcji jak i po regeneracji nasyconych węgli aktywnych oznaczano z wykorzystaniem testów MERCK Spectroquant 1.09717.0001 (0,01-5,00 mgPb/dm³).

5.25. Stabilizacja i zestalanie piasku zanieczyszczonego p-chlorofenolem z wykorzystaniem zregenerowanego węgla aktywnego oraz cementu portlandzkiego

W badaniach wykorzystano:

- piasek (Z₀),
- piasek zanieczyszczony p-chlorofenolem w ilości 0,32 mg/g (Z₁), 0,64 mg/g (Z₂) oraz 1,28 mg/g (Z₃),
- katalizator KS-z,
- zregenerowany węgiel aktywny odzyskany z katalizatora KS-z w wyniku ługowania 0,50M roztworem H₂SO₄ w obecności ultradźwięków o częstotliwości 35 kHz w czasie 60 min, w temp. 298 K (pkt 5.12).

Oznaczanie czasu wiązania cementu

Oznaczenie czasu wiązania cementu zostało wykonane zgodnie z normą PN-88/B-04300 Cement Metody badań. Oznaczanie cech fizycznych na aparacie Vicata. Badania te przeprowadzono dla następujących próbek: cementu (C₀); cementu z dodatkiem p-chlorofenolu w ilości odpowiednio 1 mg/g (C₁) i 2 mg/g (C₂); cementu z dodatkiem p-chlorofenolu w ilości 1 mg/g oraz węgla aktywnego 0,5% wag. (C₃), 1% wag. (C₄) oraz 2,5% wag. (C₅).

Stabilizacja i zestalanie

Z piasku zanieczyszczonego p-chlorofenolem cementu i wody przy zachowaniu proporcji 45 g cementu:135 g piasku:22,5 cm³ wody formowano bloczki cementowe o wymiarach 6 cm x 1 cm x 1 cm. W próbkach Z₄-Z₁₀ dodatkowym składnikiem był zregenerowany węgiel aktywny w ilości 0,5%, 1,0%, 2,5%, 5,0% i 10% w stosunku do masy piasku. Natomiast w próbkach Z₁₁-Z₁₃ dodatkowym składnikiem był zestarlały katalizator KS-z w ilości 0,5%, 1,0%, 2,5% w stosunku do masy piasku. Przygotowany zaczyn przenoszono do formy i pozostawiono w kąpielii wodnej przez 48 godz. w temperaturze pokojowej. Następnie, po rozformowaniu, otrzymane beleczki umieszczano w zlewkach i zalewano wodą destylowaną lub roztworem kwasu.

Ługowanie substancji zanieczyszczających z matrycy cementowej

Otrzymane belecзки umieszczono w zlewkach i zalewano odpowiednio wodą destylowaną lub roztworem kwasu HCl o pH 2,9 w stosunku 1 g:20 cm³ roztworu. Odczyn roztworu nad beleczkami zadanymi wodą destylowaną wynosił 11,0 pH, natomiast w przypadku roztworu kwasu solnego odczyn ten wynosił 5,0-5,5 pH. Co 24 godz. roztwór nad beleczkami był mieszany oraz kontrolowano objętość, jak i odczyn roztworu. Korektę pH wykonywano roztworem kwasu solnego. W roztworach po ługowaniu oznaczano stężenie p-chlorofenolu (pkt 5.23).

Badania wytrzymałościowe

Badania wytrzymałościowe wykonano na aparacie UTS 2 o maksymalnym obciążeniu 20 kN, przy czym rozstaw podpór był dostosowany do rozmiarów badanych beleczek. Z uwagi na małe rozmiary beleczek i konieczność zmian parametrów ustawienia aparatu pomiarowego uzyskane wyniki należy traktować jako względne i pokazujące kierunek zmian parametrów beleczek z zanieczyszczonym piaskiem w stosunku do próbki kontrolnej bez substancji organicznych.

6. Regeneracja chemiczna zużytych węgla aktywnych nasyconych metalami lub związkami metali

Zastosowanie regeneracji chemicznej, realizowanej jako proces ługowania odpowiednio roztworami kwasów lub zasad, do odzysku węgla aktywnych będących np. nośnikami katalizatorów, w których fazą aktywną są związki metali, jest słabo rozpoznane w literaturze. Jednak rosnące wykorzystanie tych katalizatorów, jak również fakt, że w stosunku do tej grupy odpadów węglowych, z uwagi na obecność metali, nie można zastosować regeneracji termicznej, skłania do badań w tym obszarze. Tym właśnie zagadnieniom zostały poświęcone badania własne opisane w pracach [250-256].

6.1. Regeneracja chemiczna węgla aktywnych z katalizatorów KS-z i AS-z

Węgla aktywne impregnowane solami Cr, Cu, Zn, Co, Mn, V, Ag są powszechnie wykorzystywane jako wypełnienia w sprzęcie ochrony dróg oddechowych. Niestety, te impregnowane sorbenty węglowe, nawet jeśli nie są wykorzystywane, to w wyniku kontaktu z powietrzem i wilgocią tracą swoje właściwości chemisorpcyjno-katalityczne, co określa się mianem starzenia się. Zjawisko to jest niekorzystne z uwagi na to, że z jednej strony sprzęt ten trzeba odnawiać, a z drugiej pojawia się problem powstających odpadów niebezpiecznych. Z tego też względu zarówno zjawiska chemiczne zachodzące na powierzchni starzejących się katalizatorów, jak i próby ich regeneracji oraz unieszkodliwiania były przedmiotem licznych badań. Szczególnie dużo uwagi poświęcono katalizatorowi Cr-Cu-Ag [80-85, 178, 179, 257].

Katalizator Cr-Cu-Ag otrzymywany jest drogą impregnacji z amoniakalnych lub węglanowych roztworów miedzi, chromu i srebra, a po nasyceniu nośnika węglowego poddawany obróbce termicznej, w wyniku której naniesione sole przekształcają się w chromiany i tlenki. W świeżym impregnacie znajduje się 7-10% wag. miedzi i ok. 2% wag. chromu w postaci związków CuO , Cu_2O , CuCrO_4 , $\text{CuCrO}_4 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCrO}_4 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCrO}_4 \cdot 2\text{CuO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Cr_2O_3 oraz 0,05-0,1% wag. Ag. W katalizatorach o dobrych właściwościach ochronnych wobec cyjanowodoru, chlorocyjanu i arsenowodoru 50% stanowią tlenki metali o strukturze silnie zdeformowanej i rentgenograficznie bezpostaciowej. W procesie starzenia się katalizatora mają miejsce zarówno procesy rekrystalizacji soli, tzn. przechodzenia z formy amorficznej w krystaliczną nieaktywną, jak i zmiany stopnia utlenienia. Ten ostatni proces dotyczy przede wszystkim chromu, w przypadku którego zmniejsza się udział Cr(VI) na korzyść Cr(III).

Podjęmowane liczne próby regeneracji zestarzałych katalizatorów chromowo-miedziowych drogą np. naświetlania promieniami γ (^{60}Co), traktowania roztworami ditlenku wodoru i wody amoniakalnej połączone z wygrzewaniem, stosowanie manganianu(VII) potasu i fal ultradźwiękowych [80], zasadniczo nie przyniosły zadowalających efektów i nie prowadzi się regeneracji tych katalizatorów.

Drugi kierunek prac nad zagospodarowaniem omawianych odpadów dotyczy możliwości usunięcia katalizatora z powierzchni nośnika węglowego celem jego odzysku i ponownego wykorzystania. Jak wskazują dane literaturowe, a przede wszystkim prace prowadzone pod kierunkiem Jankowskiej [178, 179, 257], najbardziej przydatną do usuwania związków miedzi i chromu z powierzchni nośnika węglowego metodą jest regeneracja chemiczna. W cytowanych pracach wykazano, że ługowanie roztworami, takimi jak: H_2O , HCl , NH_4OH , NaOH , Na_2SO_4 , H_2SO_4 , prowadzi do zróżnicowanego stopnia usunięcia obu metali. Analizując jednak badania prowadzone w zespole Jankowskiej, należy zwrócić uwagę na fakt, że dotyczyły one układów modelowych, tzn. katalizatory, które poddawano procesowi ługowania były przygotowywane w laboratorium na bazie różnych węgla i nie podlegały rzeczywistym procesom starzenia się w czasie. W takim przypadku procesy ługowania mogły zachodzić znacznie łatwiej niż dla odpadu rzeczywistego.

Wobec powyższego przeprowadzono badania własne [250,251] nad usuwaniem związków metali z powierzchni zestarzałych lub zużytych impregnowanych węgla aktywnych. Badaniami objęto katalizator KS-z, który utracił swoje właściwości sorpcyjno-katalityczne na skutek długotrwałego przechowywania w warunkach rzeczywistych, jak również katalizator AS-z nasycony parami amoniaku (po okresie leżakowania).

Badania nad efektywnością usuwania metali z powierzchni zestarzałego katalizatora chromowo-miedziowego KS-z rozpoczęto od porównania tego katalizatora z katalizatorem świeżym KS-ś pod względem udziału poszczególnych form chemicznych obu metali, a tym samym ich podatności na ługowanie różnymi roztworami. W tym celu wykorzystano metodę uproszczonej ekstrakcji sekwencyjnej. Na podstawie wyników ekstrakcji sekwencyjnej katalizatora świeżego KS-ś (tab. 6.1) można stwierdzić, że w przypadku miedzi, wykazującej duże tendencje do tworzenia labilnych połączeń, zdecydowana większość tego metalu, stanowiąca 7,79% wag. katalizatora (tj. ok. 80% całkowitej zawartości Cu w katalizatorze) występuje w postaci form wymienialnych, które w roztworze kwasu octowego przechodzą do fazy ciekłej. Udział tej frakcji w zestarzałym katalizatorze KS-z maleje o ok. 16%. Wzrasta natomiast udział frakcji III, czyli form trudno rozpuszczalnych, z 0,41% wag. w impregnacie świeżym do 1,79% wag. w zestarzałym. Sugeruje to, że w procesie starzenia się wzrasta w katalizatorze chromowo-miedziowym udział form tlenkowych miedzi lub miedzi metalicznej.

Tabela 6.1. Udział form chemicznych Cu i Cr oraz sumaryczna zawartość tych metali w katalizatorach KS-ś i KS-z, wg [251]

Warunki ekstrakcji sekwencyjnej oraz mineralizacji	Symbol katalizatora			
	KS-ś		KS-z	
	Cu, %wag.	Cr, %wag.	Cu, %wag.	Cr, %wag.
Etap 1 (0,1M CH ₃ COOH)	7,79	0,37	6,56	0,30
Etap 2 (0,1M NH ₂ OH HCl, pH =2)	1,92	0,94	1,41	0,94
Etap 3 (8,8M H ₂ O ₂ , CH ₃ COONH ₄ , temp. 358K)	0,41	0,07	1,79	0,03
Pozostałości metali w matrycy węglowej po ekstrakcji	0,34	0,36	0,63	0,45
Zawartość sumaryczna metali oznaczona na podstawie wyników ekstrakcji sekwencyjnej	10,46	1,74	10,39	1,72
Zawartość sumaryczna metali oznaczona po uprzedniej mineralizacji próbki	9,28	1,85	7,76	1,82

W przypadku chromu dominującą postacią tego metalu jest frakcja II, rozpuszczalna w chlorowodoru hydroksyloaminy i jej udział w katalizatorze świeżym KS-ś i zestarzałym KS-z jest porównywalny. W procesie starzenia się wzrasta udział tych form metalu, które są najsilniej związane z matrycą węglową. Wynik ten jest zgodny z przypisywanym procesowi starzenia się przejściem Cr(VI) w Cr(III) i tworzeniem się głównie Cr₂O₃.

Całkowita zawartość miedzi (w badanej próbce) wyznaczona jako suma wszystkich etapów ekstrakcji sekwencyjnej wynosi dla świeżego impregnatu KS-ś 10,46% wag., natomiast dla zestarzałego KS-z 10,39% wag. Są to wielkości porównywalne, ale zdecydowanie różniące się od zawartości wyznaczonej w próbkach zmineralizowanych. Podobny efekt rozbieżności wyników był obserwowany przez Davidsona i in. [258] dla badań próbek geologicznych. Autorzy dopuszczają nawet 10% rozbieżności wyników, upatrując ich przyczynę w zróżnicowanym stopniu ataku czynników ługujących na próbkę. W przypadku katalizatora zestarzałego różnica w oznaczonej zawartości miedzi sięga prawie 30% i można to tłumaczyć faktem, że część trudno rozpuszczalnych form tego metalu związana jest ze stałą frakcją mineralną, która pozostaje po mineralizacji.

Wykorzystując wyniki ekstrakcji sekwencyjnej, zaproponowano jako czynniki ługujące do usuwania związków miedzi i chromu z powierzchni katalizatorów chromowo-miedziowych roztwór kwasu azotowego(V) (do usuwania głównie form wymiennych łatwo rozpuszczalnych) oraz roztwór wodorotlenku amonowego, który powinien sprzyjać rozpuszczaniu amfoterycznych związków miedzi i chromu. Dodatkowo, dla porównania, jako eluent obojętny zastosowano wodę destylowaną. Wyniki badań zamieszczone w tabeli 6.2 pozwalają stwierdzić, że z punktu widzenia skuteczności usuwania metali z powierzchni nośnika węglowego, niezależnie od zastosowanego roztworu ługującego, wzrost temperatury zdecydowanie zwiększa wydajność procesu ługowania. Jednocześnie ługowanie związków miedzi i chromu

z powierzchni katalizatora świeżego jest, jak przewidywano, łatwiejsze niż z zestarczonego. Analizując proces ługowania związków miedzi, można zaobserwować, że w środowisku zasadowym skuteczność usuwania miedzi jest niższa (ok. 59% całkowitej zawartości miedzi w próbce KS-z zostaje wyługowane w jednokrotnym procesie w temperaturze pokojowej i tylko 74% w temperaturze wrzenia roztworu) niż w roztworze kwaśnym. Również w przypadku ługowania chromu z matrycy węglowej lepszą skuteczność osiąga się w przypadku roztworów kwaśnych (60% całkowitej zawartości chromu w katalizatorze zestarzałym zostaje wyługowane w jednokrotnym procesie w temp. pokojowej i ok. 75% w temp. wrzenia roztworu), w których dobrze rozpuszczają się chromiany (VI), redukując się jednocześnie do Cr(III), jak i amfoteryczny tlenek chromu (III). Uzyskane wyniki nieco różnią się od prezentowanych w pracach Jankowskiej [178, 179]. Rozbieżność ta wynika z faktu, że w badaniach prezentowanych w pracy wykorzystano rzeczywisty zestarczały katalizator oraz świeży katalizator pochodzący z produkcji seryjnej. Jest to jakościowo inny układ badawczy niż katalizatory modelowe wykorzystywane w innych pracach.

Tabela 6.2. Porównanie efektywności wyługowania Cu i Cr z katalizatorów KS-ś i KS-z w zależności od zastosowanego czynnika ługującego oraz temperatury [251]

Warunki procesu ługowania	Roztwór ługujący	Symbol katalizatora			
		KS-ś		KS-z	
		Cu, %wag	Cr, %wag	Cu, %wag	Cr, %wag
Temperatura pokojowa	H ₂ O	nw	nw	nw	0,05
	HNO ₃	3,51	0,93	4,27	1,10
	NH ₄ OH	4,32	0,87	5,33	0,98
Temperatura wrzenia	H ₂ O	0,01	0,04	0,05	0,12
	HNO ₃	6,52	1,23	6,31	1,37
	NH ₄ OH	5,40	0,97	6,80	1,12

W tabeli 6.3 zaprezentowano efekt usuwania miedzi i chromu z badanych odpadów węglowych na drodze wielokrotnego ługowania. Z danych tych wynika, że po czterokrotnym ługowaniu z powierzchni zestarzonego katalizatora chromowo-miedziowego w środowisku NH₄OH, w temperaturze wrzenia roztworu, usunięte zostaje 84,6% Cu, a w środowisku HNO₃ aż 97,2%. Natomiast stopień wyługowania Cr, nawet przy wielokrotnie powtarzanej procedurze ługowania w środowisku kwasu azotowego(V), jest niższy niż uzyskany dla miedzi i nie przekracza 78,0%.

Tabela 6.3. Skuteczność usuwania Cu i Cr z katalizatora KS-z w kolejnych etapach ługowania w odniesieniu do całkowitej zawartości metali

Temp. procesu	Roztwór ługujący	Etapy ługowania							
		1		2		3		4	
		Odzysk metalu, %							
		Cu	Cr	Cu	Cr	Cu	Cr	Cu	Cr
Temp. pokojowa	HNO ₃	46,0	60,4	75,3	62,8	82,3	64,4	84,2	65,7
	NH ₄ OH	57,4	53,8	66,9	60,1	73,6	63,5	75,1	63,5
Temp. wrzenia	HNO ₃	68,0	75,3	91,2	76,9	93,1	77,4	97,2	78,0
	NH ₄ OH	73,3	61,5	81,7	67,1	82,3	67,8	84,6	70,1

Odzyskane w procesie ługowania węgle aktywne poddano ocenie pod kątem wielkości ich powierzchni właściwej, liczby jodowej i zawartości popiołu. Wyniki badań podane w tabeli 6.4 wskazują, że zaproponowana metoda regeneracji chemicznej węgla aktywnych, będących nośnikami katalizatorów chromowo-miedziowych pozwala na odzyskiwanie węgla aktywnego o wysokiej powierzchni właściwej (1050-1100 m²/g) i liczbie jodowej (920-980 mg/g) przy obniżonej zawartości popiołu (4,8-3,1% wag. przy zawartości popiołu w zestarzałym katalizatorze na poziomie ok. 21% wag.). Wskaźniki te wskazują na możliwość zastosowania zregenerowanych węgla aktywnych jako sorbentów.

Tabela 6.4. Charakterystyka ogólna zregenerowanych węgla aktywnych odzyskanych z katalizatorów KS-ś i KS-z

Parametr	KS-ś		KS-z	
	Ługowanie HNO ₃ (temp. wrzenia)	Ługowanie NH ₄ OH (temp. wrzenia)	Ługowanie HNO ₃ (temp. wrzenia)	Ługowanie NH ₄ OH (temp. wrzenia)
Powierzchnia właściwa, m ² /g	1056	1057	1100	1050
Liczba jodowa, mg/g	920	920	980	960
Zawartość popiołu, % wag.	3,1	6,1	3,26	4,8

Opierając się na zadowalających wynikach regeneracji węgla aktywnych, będących nośnikami katalizatorów Cr-Cu-Ag, analogiczną procedurę zaproponowano do regeneracji węgla aktywnych ze zużytych impregnatów węgla aktywno-związki cynku AS-z. Katalizator ten jest wykorzystywany do pochłaniania amoniaku z powietrza. W badaniach tych wykorzystano, podobnie jak poprzednio, świeży i zużyty impregnat. Materiał do badań pozyskano z jednostki produkującej sprzęt ochronny osobistej i zbiorowej. Zużyty katalizator oznacza w tym przypadku układ maksymalnie nasycony amoniakiem w ramach badań testowych oceny skuteczności działania sprzętu, a następnie leżakowany przez kilka miesięcy w zamkniętych, a później odkrytych pojemnikach. Wykonana ekstrakcja sekwencyjna dla świeżego

i zużytego katalizatora (tabela 6.5) wykazała, że cynk w analizowanych układach występuje w różnych formach chemicznych. W świeżym katalizatorze cynk występuje głównie w postaci łatwo rozpuszczalnych związków wchodzących w skład frakcji wymiennej, na co wskazuje możliwość usunięcia prawie 97% metalu za pomocą roztworu kwasu octowego w jednoetapowym procesie ługowania. Natomiast w zużytym katalizatorze po pochłonięciu maksymalnej ilości par amoniaku, w tych samych warunkach ługowania, usunięto jedynie 49% jego ogólnej zawartości. Wskazuje to, że metal ten w trakcie reakcji wiązania zanieczyszczeń tworzy zarówno trwałe związki (np. tlenek cynku), jak i prawdopodobnie połączenia kompleksowe ($[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$), które osiadają na powierzchni nośnika węglowego, a po części są z nim związane chemicznie. Świadczy o tym wzrost ilości frakcji II zaadsorbowanej, a przede wszystkim istotny wzrost cynku, jaki pozostaje w matrycy węglowej po trzecim etapie ekstrakcji sekwencyjnej.

Tabela 6.5. Udział form chemicznych Zn oraz sumaryczna zawartość tego metalu w katalizatorach AS-ś i AS-z, wg [250]

Warunki ekstrakcji sekwencyjnej i mineralizacji	AS-ś	AS-z
	Zn, %wag.	Zn, %wag.
Etap 1	9,25	4,70
Etap 2	0,16	0,45
Etap 3	0,01	0,07
Pozostałości metalu w matrycy węglowej po ekstrakcji	nw	4,00
Zawartość sumaryczna metali na podstawie wyników ekstrakcji sekwencyjnej	9,42	9,12
Zawartość cynku metodą AAS po wcześniejszej mineralizacji próbki	9,49	9,25

Z uwagi na właściwości chemiczne związków cynku jako elenty w procesie ługowania zastosowano roztwór kwasu azotowego(V) oraz wodorotlenku amonu oraz dla porównania wodę. Jak wynika z przedstawionych w tabeli 6.6 wyników tego procesu, w przypadku katalizatora zużytego skuteczność ługowania tak roztworem kwasu azotowego(V), jak i wody amoniakalnej jest porównywalna, ale, niestety, w jednoetapowym procesie bardzo niska, kształtująca się na poziomie ok. 50% początkowej zawartości cynku. Równocześnie z danych zaprezentowanych w tabeli 6.7 wynika, że wystarczy zwiększyć krotność ługowania, aby uzyskać praktycznie całkowite usunięcie związków cynku (98,9%). Istotną informacją jest to, że w przypadku ługowania związków cynku z badanego impregnatu skutecznym eluentem jest woda amoniakalna. Jest to informacja ważna z punktu widzenia kosztów procesu regeneracji, ponieważ woda amoniakalna jest tańszym eluentem niż kwas azotowy(V).

Tabela 6.6. Porównanie efektywności wylugowania Zn z katalizatorów AS-ś i AS-z w zależności od zastosowanego czynnika lugującego, wg [250]

Warunki procesu lugowania	Roztwór lugujący	AS-ś	AS-z
		Zn, %wag.	Zn, %wag.
Temperatura pokojowa	H ₂ O	2,40	0,50
	HNO ₃	5,10	3,10
	NH ₄ OH	4,00	2,70
Temperatura wrzenia	H ₂ O	2,80	1,30
	HNO ₃	6,70	4,80
	NH ₄ OH	5,40	4,30

Tabela 6.7. Skuteczność usuwania Zn z katalizatora AS-z w kolejnych etapach lugowania w porównaniu do całkowitej zawartości metalu

Temperatura procesu	Roztwór lugujący	Etapy lugowania		
		1	2	3
		Efektywność, %		
Temperatura pokojowa	HNO ₃	33,5	58,1	64,1
	NH ₄ OH	29,2	54,7	63,2
Temperatura wrzenia	HNO ₃	51,9	90,1	97,5
	NH ₄ OH	46,5	93,6	98,9

Jak wynika z charakterystyki podanej w tabeli 6.8, zregenerowane na drodze lugowania związków cynku węgle aktywne, niezależnie od zastosowanego eluenta, charakteryzują się wysoką powierzchnią właściwą (1040-1230 m²/g), liczbą jodową (960-980 mg/g) i niską zawartością popiołu. Takie parametry węgla aktywnych rokują ich dobre właściwości sorpcyjne.

Tabela 6.8. Charakterystyka ogólna zregenerowanych węgla aktywnych odzyskanych z katalizatorów AS-ś i AS-z [250]

Parametr	Katalizator bazowy			
	AS-ś		AS-z	
	Ługowanie HNO ₃ (temp. wrzenia)	Ługowanie NH ₄ OH (temp. wrzenia)	Ługowanie HNO ₃ (temp. wrzenia)	Ługowanie NH ₄ OH (temp. wrzenia)
Powierzchnia właściwa zregenerowanych węgla aktywnych, m ² /g	1170	1230	1090	1040
Liczba jodowa zregenerowanych węgla aktywnych, mg/g	960	980	960	960
Zawartość popiołu, %wag.	3,4	5,8	3,9	6,2

Zaprezentowane wyniki badań wskazują, że zaproponowana metoda regeneracji chemicznej węgla aktywnych będących nośnikami katalizatorów węgiel aktywny-związki metali, stanowiących wypełnienia w sprzęcie ochrony dróg oddechowych, daje zadowalające efekty. W stosunkowo prosty i łatwy do realizacji sposób pozwala na odzyskiwanie nośników węglowych o cechach dobrych sorbentów. Znaczne straty masy (nawet sięgające 16%), jakie zaobserwowano w tym procesie, wiązały się głównie z usuwaniem metali i popiołu z węgla aktywnych, co jednak miało swoje pozytywne efekty w odblokowaniu porów i prowadziło do tego, że zregenerowane węgle aktywne charakteryzują się dużą powierzchnią właściwą.

Poważną wadą analizowanej metody regeneracji węgla aktywnych, będących nośnikami katalizatorów stosowanych jako wypełnienia w sprzęcie ochrony dróg oddechowych, jest to, że produktem ubocznym są znaczne ilości rozcieńczonych roztworów metali. Jednak nie musi to stanowić problemu, ponieważ odzysk metali z rozcieńczonych roztworów, np. na drodze zateżnienia, strącania lub elektrochemicznego wydzielania, jest procesem technologicznie prostym. Należy jednak zauważyć, że w przypadku spalania takich odpadów, jak zużyte lub zestarzałe węgle aktywne impregnowane metalami, pojawia się problem oczyszczania gazów odlotowych, co jest znacznie trudniejsze niż regeneracja roztworów ługujących.

6.2. Regeneracja chemiczna węgla aktywnych ze zużytego katalizatora węgiel aktywny-octan cynku

Rozpatrując zagadnienie utylizacji zużytych węgla aktywnych należy zwrócić uwagę na te, które są wykorzystywane w przemysłowej syntezie organicznej jako nośniki katalizatorów heterogenicznych zawierających metale ciężkie. Przykładem mogą tu być katalizatory typu węgiel aktywny-octan cynku, stosowany w przemysłowej syntezie octanu winylu oraz węgiel aktywny-chlorek rtęci(II), wykorzystywany do produkcji chlorku winylu [4, 44-46]. Faza aktywna w tych katalizatorach stanowi od kilku do kilkudziesięciu procent ich masy, np. katalizator chlorku winylu zawiera 5% wag. $HgCl_2$, a katalizator octanu winylu ok. 30% wag. octanu cynku. Znaczne ograniczenie produkcji octanu winylu z acetyleny spowodowało obniżenie zużycia katalizatora węglowego zawierającego octan cynku, niemniej jednak wciąż technologia ta jest stosowana w niektórych państwach byłego bloku wschodniego i w krajach azjatyckich.

Zużyte katalizatory węgiel aktywny-związki metali ciężkich, będące odpadem niebezpiecznym, zarówno z uwagi na obecność metali (np. katalizator po syntezie octanu winylu zawiera ok. 26% wag. resztek fazy aktywnej, co w przeliczeniu na cynk stanowi 8-10% wag.), jak i zawartość substancji organicznych (produktów ubocznych syntezy), stanowią wciąż nierozwiązany problem. Równocześnie podejmowane próby regeneracji katalizatorów do syntezy octanu winylu i chlorku winylu nie przyniosły zadowalających efektów. Jak dotychczas jedyną drogą unieszkodliwiania tych odpadów było ich deponowanie na składowiskach przyzakładowych

lub spalanie. Zarówno w przypadku składowania, jak i spalania odpady te stwarzają zagrożenie w postaci emisji substancji niebezpiecznych.

W literaturze brak jest danych na temat innych niż spalanie lub składowanie metod postępowania z wymienionymi odpadami. Jednocześnie z danych literaturowych wynika, że węgle aktywne wykorzystywane jako nośniki katalizatorów charakteryzują się dużą powierzchnią właściwą (ok. 1000 m²/g), i wytrzymałością mechaniczną [8, 38, 248]. Jest zatem wskazane rozważenie takiej utylizacji zużytych katalizatorów węgiel aktywny – metale ciężkie, która stwarzałaby możliwość odzyskania węgla aktywnych i wykorzystania ich jako sorbentów w innych procesach.

Regeneracja węgla aktywnych będących nośnikiem katalizatorów wymaga usunięcia z ich powierzchni fazy aktywnej katalizatora, jak i obecnych zazwyczaj substancji organicznych. Z uwagi na obecność metali, jak i sposób wiązania fazy aktywnej katalizatora z nośnikiem węglowym metodą, którą można rozważać, jest zasadniczo regeneracja chemiczna realizowana jako ługowanie. Badania własne nad efektywnością ługowania prowadzono zarówno dla modelowych układów, tzn. katalizatorów preparowanych w laboratorium, jak i dla katalizatorów świeżych handlowych oraz zużytych, pochodzących z doświadczeń prowadzonych w skali laboratoryjnej oraz z instalacji przemysłowej produkcji octanu winylu (tab. 5.2) [252-254].

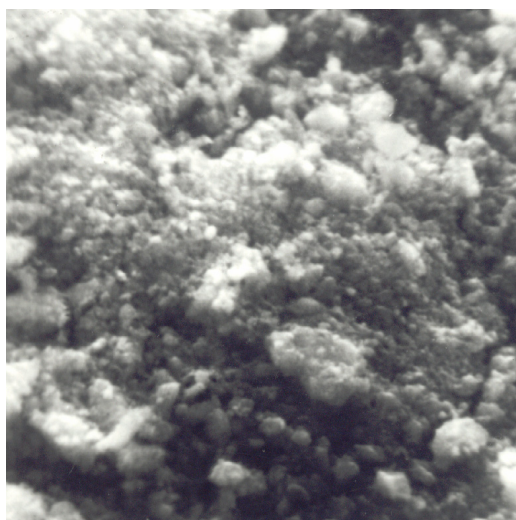
W pierwszym etapie badań oceniono wpływ strukturalnych i chemicznych właściwości nośnika węglowego oraz sposobu preparatyki katalizatora syntezy octanu winylu na wielkość sorpcji i desorpcji octanu cynku. W tym celu spreparowano węgle aktywne oznaczone symbolami W₁, W₂ i W₃ (tab. 5.1). Węgłe te otrzymano na bazie różnych gatunków torfu i trocin z dodatkiem, jako lepiszcza, chlorku cynku lub kwasu ortofosforowego(V). Konsekwencją zastosowania różnych surowców wyjściowych i lepiszcza była zróżnicowana wielkość powierzchni właściwej (tab. 5.2) i struktura porowata otrzymanych węgla aktywnych. W węglu aktywnym W₁, o powierzchni właściwej 1060 m²/g, udział w tworzeniu struktury porowatej mają zarówno makro- i mezo- oraz mikropory, w węglu W₂ (1120 m²/g) przeważają mezopory, natomiast w węglu W₃ (1500 m²/g) dominują mezo- i mikropory. Porównując ilości naniesionego octanu cynku na powierzchnię tych węgla aktywnych, można zauważyć związek między ilością naniesionej soli a strukturą porowatą węgla. Najwięcej octanu cynku – 36,25% wag. udało się nanieść na powierzchnię węgla W₂ (K_{OW}-W₂), nieco mniej – 34,8% zawierał katalizator sporządzony na węglu W₁ (K_{OW}-W₁), a na powierzchni węgla W₃ osadzono tylko 31,7% (CH₃COO)₂Zn (K_{OW}-W₃) (tab. 5.2). To wskazuje, że dominujący wpływ na ilość naniesionej fazy aktywnej na powierzchnię węgla aktywnego ma struktura makro- i mezoporowata, ponieważ to w tych porach lokalizuje się octan cynku zamykając mikropory.

W celu określenia wpływu preparatyki katalizatora na proces usuwania soli aktywnej z powierzchni wykorzystano otrzymane na bazie handlowego węgla W-R4-ex katalizatory K_{OW}-W-R4-ex-1, K_{OW}-W-R4-ex-2, K_{OW}-W-R4-ex-3. Na podstawie danych prezentowanych w tabeli 5.2, można stwierdzić, że ilości naniesionej soli różnią się nieznacznie i wynoszą odpowiednio K_{OW}-W-R4-ex-1 – 34,8% wag, K_{OW}-W-R4-ex-2

– 35,8% wag, K_{OW}-W-R4-ex-3 – 35,9% wag. octanu cynku. Oznacza to, że sposób impregnacji nie decyduje o ilości naniesionego octanu cynku, ma natomiast, co przedstawiono na rys. 6.1 i 6.2 [248], decydujący wpływ na strukturę krystaliczną fazy aktywnej na powierzchni nośnika węglowego. Metanol lepiej zwilża powierzchnię węgla, lecz rozpuszczalność octanu cynku jest w nim mniejsza niż w wodzie, to sprzyja powstawaniu lepiej wykształconych struktur krystalicznych fazy aktywnej, niż w przypadku krystalizacji z roztworów wodnych.



Rys. 6.1. Obraz powierzchni katalizatora syntezy octanu winylu otrzymany drogą impregnacji octanem cynku z roztworu wodnego K_{OW}-W-R4-ex-2 (x 2000), wg [248]



Rys. 6.2. Obraz powierzchni katalizatora syntezy octanu winylu otrzymany drogą impregnacji octanem cynku z roztworu metanolowego K_{OW}-W-R4-ex-3 (x 2000), wg [248]

Oceniając wpływ chemicznej budowy powierzchni węgla aktywnych na proces impregnacji, a następnie usuwania fazy aktywnej z katalizatora syntezy octanu winylu, węgiel W-R4-ex przed impregnacją poddano obróbce wstępnej. Celem tego działania było otrzymanie węgla aktywnych różniących się budową chemiczną powierzchni oraz właściwościami kwasowo-zasadowymi, przy porównywalnych wielkościach powierzchni właściwej (tab. 6.9). Całkowitą zawartość tlenu oraz zdolność zobojętniania NaOH i HCl oznaczono metodą miareczkowania. Węgiel aktywny odpopielony i utleniony W_{ou} charakteryzował się najwyższą zawartością tlenu 9,7% wag., natomiast węgiel odpopielony i wygrzewany W_{ow} posiadał skrajnie niską zawartość tlenu na poziomie 0,37% wag. Jest to oczywiste, ponieważ w trakcie wygrzewania grupy tlenowe, obecne na powierzchni węgla aktywnego, ulegają rozkładowi. Równocześnie W_{ow} cechował się najwyższą zdolnością zobojętniania HCl, a węgiel W_{ou} zdolnością zobojętniania NaOH. Ta zróżnicowana budowa chemiczna znalazła swoje odzwierciedlenie w ilości związanego z powierzchnią octanu cynku, tzn. im mniej tlenu związanego było z powierzchnią węgla, tym więcej octanu cynku zostało naniesione w tych samych warunkach na jego powierzchnię. Dlatego też zawartość octanu cynku w katalizatorze $K_{OW-W_{ow}}$ wynosiła 34,2% wag., w katalizatorze $K_{OW-W_{on}}$ 29,9% wag., a w katalizatorze $K_{OW-W_{ou}}$ tylko 15,7% wag. (tab. 5.2).

Tabela 6.9. Porównanie powierzchni właściwej, całkowitej zawartości tlenu oraz właściwości kwasowo-zasadowych węgla aktywnego W-R4-ex oraz modyfikowanych węgla aktywnych W_{ow} , W_{on} , W_{ou} , wg [252]

Symbol węgla aktywnego	Powierzchnia właściwa, m^2/g	Całkowita zawartość, tlenu, % wag.	Zdolność zobojętniania NaOH, mmol/g	Zdolność zobojętniania HCl, mmol/g
W_{ow}	1350	0,35	0,20	0,52
W_{on}	1420	2,30	0,52	0,20
W_{ou}	1340	9,70	1,32	0,09
W-R4-ex	1340	2,60	0,78	0,32

W katalizatorach przemysłowych zawartość octanu cynku była zróżnicowana i wynosiła odpowiednio 38,4% wag. dla katalizatora holenderskiego K_{OW-H} oraz 30,75% wag. w katalizatorze włoskim K_{OW-W} . Jednak, jak wykazano we wcześniejszych pracach [259,260], w obu tych katalizatorach octan cynku występował na powierzchni węgla aktywnego w postaci dobrze wykształconych kryształów, o strukturze podobnej do tej, jaką stwierdzono w przypadku impregnacji węgla aktywnego octanem cynku z roztworu metanolowego. Osobną grupę stanowiły katalizatory przepracowane. W katalizatorze włoskim, użytym w procesie syntezy octanu winylu, w warunkach laboratoryjnych, zawartość fazy aktywnej wynosiła 26,9% wag. W tym samym katalizatorze, ale użytym w rzeczywistym procesie syntezy octanu winylu w warunkach technologicznych, zawartość octanu cynku

była porównywalna i wynosiła 26,7% wag. Oznacza to, że w zużytym katalizatorze zawartość cynku sięga 12-13% wag.

Przedstawione katalizatory poddane zostały procesowi usunięcia fazy aktywnej z powierzchni nośnika węglowego. Usunięcie polegało na odmywaniu soli przy pomocy kwasu solnego, kwasu octowego i wody. Wybór kwasu solnego podyktowany był tym, że jako mocny kwas doskonale rozpuszcza octan cynku, a jednocześnie nie powinien w istotny sposób wpływać na strukturę porowatą odzyskanego węgla aktywnego. Natomiast w przypadku zastosowania kwasu octowego jako rozpuszczalnika istnieje możliwość ponownego wykorzystania roztworu soli w procesie otrzymywania świeżego katalizatora. Wybór wody jako czynnika ługującego wynikał z dwóch powodów. Po pierwsze, z dobrej rozpuszczalności octanu cynku w wodzie, co powinno sprzyjać jego ługowaniu, a po drugie, na działanie tego eluenta mogą być narażone zużyte katalizatory składowane na odkrytych składowiskach. Początkowo rozważano również możliwość wykorzystania do odmywania roztworu alkoholu etylowego ze względu na dobrą zwilżalność powierzchni węgla tym rozpuszczalnikiem. Jednak próba odmycia $K_{OW}-W_1$ doprowadziła do usunięcia tylko 13,5% fazy aktywnej.

Jak wynika z danych zawartych w tabeli 6.10, najskuteczniejszym sposobem usunięcia octanu cynku z powierzchni katalizatorów jest ługowanie roztworem kwasu solnego. Najslabszy efekt ługowania uzyskano w przypadku zastosowania wody jako czynnika ługującego. Zaobserwowano jednak pewne różnice w stopniu odmycia pomiędzy poszczególnymi grupami katalizatorów. W grupie katalizatorów otrzymanych w jednakowy sposób na bazie węgla z torfu i trocin $K_{OW}-W_1$, $K_{OW}-W_2$, $K_{OW}-W_3$ najwyższy stopień wyługowania soli zaobserwowano w przypadku katalizatora $K_{OW}-W_2$, który zawierał najwięcej octanu cynku, niezależnie od zastosowanego rozpuszczalnika. Świadczy to o tym, że sól zalegająca w makro- i mezoporach jest łatwo dostępna dla cząsteczek rozpuszczalnika. Należy zauważyć, że odzyskane węgle aktywne cechuje rozwinięta powierzchnia właściwa (ponad $900 \text{ m}^2/\text{g}$), co stwarza możliwość zastosowania ich jako sorbentów.

Analizując wpływ preparatyki katalizatorów na proces usuwania soli z powierzchni nośnika (katalizatory $K_{OW}-W-R4\text{-ex-1}$, $K_{OW}-W-R4\text{-ex-2}$, $K_{OW}-W-R4\text{-ex-3}$), można stwierdzić, że w przypadku zastosowania do tego celu roztworów kwaśnych uzyskuje się całkowite usunięcie octanu cynku. Otrzymane w ten sposób węgle aktywne posiadają powierzchnię właściwą ok. $1000 \text{ m}^2/\text{g}$, czyli zbliżoną do powierzchni wyjściowego węgla $W-R4\text{ex}$. Natomiast wyraźne różnice widać w przypadku użycia wody jako rozpuszczalnika. Zdecydowanie lepiej ługuje się octan cynku z katalizatora otrzymanego drogą impregnacji z roztworu metanolowego $K_{OW}-W-R4\text{-ex-3}$, gdzie sól na powierzchni nośnika występuje w postaci grubokryształicznych skupisk.

Interesujące jest, że w grupie katalizatorów przemysłowych, otrzymywanych prawdopodobnie w zupełnie inny sposób i na różnych węglach, usunięcie octanu cynku z powierzchni węgla aktywnego przy użyciu roztworów kwasów zachodzi

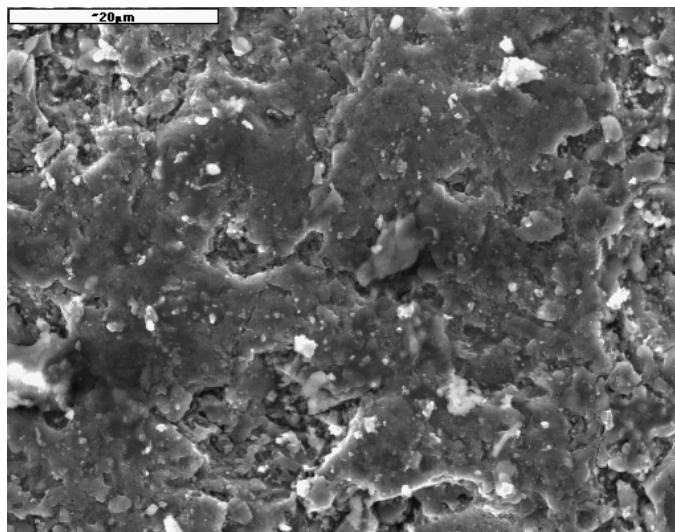
praktycznie całkowicie. Otrzymane w ten sposób węgle aktywne posiadają powierzchnię właściwą w granicach 750-960 m²/g. Usunięcie octanu cynku wodą jest i tu jednak mniej skuteczne. Niemniej jednak zdecydowanie lepiej sól ta łąguje się z powierzchni katalizatora K_{OW}-W (ponad 88% usunięcia), gdzie – jak wynika z danych literaturowych [259, 260] – octan cynku występuje w postaci skupisk kryształów, podobnie jak w katalizatorze K_{OW}-W-R4-ex-3 niż z katalizatora K_{OW}-H (55,5% usunięcia), na powierzchni którego tworzy rozproszone drobnokrystaliczne struktury.

Ostatnią grupą są katalizatory wykorzystane w reakcji syntezy octanu winylu K_{OW}-W_{zlab} i K_{OW}-W_{ztech}. W obu przypadkach usunięcie octanu cynku jest zdecydowanie trudniejsze niż miało to miejsce w przypadku świeżych katalizatorów. Nawet roztwór kwasu solnego, który całkowicie usuwa sól z powierzchni katalizatora świeżego, odmywa tylko 32,4% octanu cynku zawartego w katalizatorze zużytym K_{OW}-W_{ztech}, oraz 78,1% octanu cynku z katalizatora K_{OW}-W_{zlab}, pracującego w instalacji laboratoryjnej. Ługowanie kwasem octowym oraz wodą jest również mniej skuteczne niż w przypadku katalizatora świeżego (odpowiednio usunięciu ulega 29,5% i 19% octanu cynku). Można jednak zauważyć, że różnica w skuteczności ługowania między wodą a roztworami kwasów jest dużo mniejsza, niż w przypadku usuwania fazy aktywnej z katalizatorów świeżych. Należy zwrócić uwagę na fakt, że te katalizatory mają zdecydowanie mniejszą zawartość octanu cynku niż katalizatory świeże. To, że ługowanie octanu cynku jest trudniejsze, wynika prawdopodobnie z tego, że powierzchnia katalizatora jest blokowana przez osadzające się produkty uboczne, towarzyszące reakcji syntezy octanu winylu, a ponadto cynk w zużytych katalizatorach może występować w postaci różnych związków chemicznych [248]. Potwierdzeniem tego jest obraz powierzchni zużytego katalizatora K_{OW}-W_{ztech} przedstawiony na rysunku 6.3 oraz fakt zdecydowanie lepszego usunięcia fazy aktywnej z powierzchni katalizatora K_{OW}-W_{zlab}, który pracował jedynie kilkanaście godzin w instalacji laboratoryjnej przy optymalnie dobranych warunkach reakcji, co spowodowało powstanie mniejszej ilości produktów ubocznych, jednak nie zmniejszyło strat octanu cynku na powierzchni katalizatora.

Fakt, że wypłukiwanie octanu cynku ze zużytego katalizatora przy użyciu wody i to w temperaturze wrzenia jest rzędu 19% nie oznacza, że tylko niewielka ilość cynku przenika ze składowiska katalizatorów do gleby i że ilość ta nie jest groźna dla środowiska. Wynik ten należy pomnożyć przez ilość składowanego zużytego katalizatora oraz pamiętać, że na skutek zanieczyszczenia atmosfery, szczególnie w rejonach przemysłowych, opady mają kwaśny odczyn, co w istotny sposób zwiększa rozpuszczalność soli.

Tabela 6.10. Ocena skuteczności procesu ługowania octanu cynku z powierzchni badanych katalizatorów syntezy octanu winylu w zależności od warunków procesu, wg [254]

Symbol katalizatora	Czynnik ługujący	Stopień usunięcia octanu cynku, %	Powierzchnia właściwa zregenerowanego węgla aktywnego, m ² /g
K _{OW} -W ₁	HCl	95,35	980
	CH ₃ COOH	96,41	970
	H ₂ O	80,04	940
K _{OW} -W ₂	HCl	100,00	967
	CH ₃ COOH	100,00	940
	H ₂ O	83,31	930
K _{OW} -W ₃	HCl	96,72	960
	CH ₃ COOH	97,10	980
	H ₂ O	75,99	920
K _{OW} -W-R4-ex-1	HCl	100,00	1120
	CH ₃ COOH	100,00	1090
	H ₂ O	8,97	110
K _{OW} -W-R4-ex-2	HCl	100,00	1070
	CH ₃ COOH	100,00	1070
	H ₂ O	4,07	230
K _{OW} -W-R4-ex-3	HCl	100,00	1180
	CH ₃ COOH	100,00	1090
	H ₂ O	16,75	150
K _{OW} -W _{ow}	HCl	99,98	1350
	CH ₃ COOH	99,87	1350
	H ₂ O	68,95	950
K _{OW} -W _{on}	HCl	99,99	1400
	CH ₃ COOH	99,97	1420
	H ₂ O	80,57	1050
K _{OW} -W _{ou}	HCl	99,90	1340
	CH ₃ COOH	97,80	1340
	H ₂ O	73,61	950
K _{OW} -H	HCl	100,00	960
	CH ₃ COOH	99,79	920
	H ₂ O	55,54	750
K _{OW} -W	HCl	100,00	940
	CH ₃ COOH	99,51	930
	H ₂ O	88,52	870
K _{OW} -W _{zlab}	HCl	78,10	320
	CH ₃ COOH	70,3	290
	H ₂ O	35,7	150
K _{OW} -W _{ztech}	HCl	32,41	130
	CH ₃ COOH	29,52	110
	H ₂ O	19,15	70



Rys. 6.3. Obraz powierzchni zużytego katalizatora syntezy octanu winylu $K_{OW}-W_{ztech}$ (x 2000), wg [261]

W celu poprawy skuteczności usuwania soli aktywnej z powierzchni zużytych katalizatorów poddano je wstępnej trójstopniowej procedurze usuwania związków organicznych z ich powierzchni za pomocą: n-heksanu, acetonu i octanu etylu. Tak przygotowane katalizatory poddano procesowi usuwania octanu cynku. Jak wynika z danych zawartych w tabeli 6.11, wprowadzenie etapu usuwania związków organicznych znacznie poprawia stopień odmycia soli, który w przypadku katalizatora $K_{OW}-W_{zlab}$, przy zastosowaniu kwasu octowego jako rozpuszczalnika, wzrasta do 95,8%, a kwasu solnego nawet do 97,6 % wartości początkowej. Jednocześnie węgle aktywne otrzymane w ten sposób mają powierzchnię właściwą ok. $600 \text{ m}^2/\text{g}$, co czyni je przydatnymi jako sorbenty. Zaobserwowano również wyraźną poprawę stopnia usunięcia fazy aktywnej z katalizatora $K_{OW}-W_{ztech}$, choć nie jest ona tak wysoka jak dla $K_{OW}-W_{zlab}$, co jest zrozumiałe, ponieważ zawierał on znacznie więcej różnych substancji organicznych. Zauważono, że po płukaniu rozpuszczalnikami organicznymi katalizator ten był lepki w dotyku, co świadczy, że na jego powierzchni pozostały nieusunięte substancje, które nadal utrudniały usuwanie związków cynku. Niemniej jednak uzyskany stopień odmycia na poziomie 70%, dający węgiel aktywny o powierzchni $540 \text{ m}^2/\text{g}$, jest wynikiem zadowalającym, ponieważ wskazuje, że tak pozyskany surowiec można bezpiecznie składować, spalać lub może być wykorzystany jako sorbent.

Tabela 6.11. Ocena skuteczności procesu ługowania octanu cynku z powierzchni zużytych katalizatorów syntezy octanu winylu po wcześniejszym usunięciu związków organicznych, wg [254]

Symbol katalizatora	Eluent	Stopień usunięcia octanu cynku, %	Powierzchnia właściwa odzyskanego węgla aktywnego, m ² /g
K _{OW} -W _{zlab}	HCl	97,6	680
	CH ₃ COOH	95,8	670
	H ₂ O	60,4	320
K _{OW} -W _{ztech}	HCl	70,4	540
	CH ₃ COOH	64,7	490
	H ₂ O	52,3	270

Podsumowując ten etap badań, można stwierdzić, że regeneracja chemiczna węgla aktywnych, będących nośnikami zużytych katalizatorów syntezy octanu winylu, drogą ługowania roztworami kwasu solnego lub kwasu octowego prowadzi do ich odzysku i stwarza możliwość ich ponownego wykorzystania. Im większy jest udział struktury makroporowatej w nośniku węglowym, tym efektywniejszy jest proces ługowania. Usuwanie octanu cynku z katalizatorów przy użyciu wody, jako czynnika ługującego, jest najskuteczniejsze tam, gdzie faza aktywna występuje na powierzchni w postaci dużych i zwartych struktur krystalicznych. Natomiast w celu zwiększenia skuteczności odmycia octanu cynku z powierzchni katalizatorów zużytych należy zastosować wstępną ekstrakcję rozpuszczalnikami organicznymi, co pozwoli na usunięcie ubocznych produktów syntezy octanu winylu zalegających na powierzchni zużytego katalizatora. Do tego celu można też zaproponować i inne metody, na przykład ekstrakcję płynami w stanie nadkrytycznym, co zostanie przedstawione w rozdziale 8.

6.3. Usuwanie rtęci ze zużytych sorbentów węglowych

Jednym z przykładów wykorzystania węgla aktywnych jest ich zastosowanie jako sorbentów do pochłaniania rtęci zarówno ze strumienia gazów, jak i z roztworów wodnych [7, 22, 214, 262-272]. Jako przykłady można wymienić produkcję i utylizację lamp rtęciowych, spalanie odpadów, spalanie węgla, hutnictwo metali kolorowych, oczyszczanie gazu ziemnego, oczyszczanie ścieków i gazów z przemysłu papierniczego, farmaceutycznego, chemicznego, produkcji urządzeń pomiarowych i wielu innych. W celu zwiększenia efektu sorpcji węgiel aktywny poddawany jest impregnacji siarką, siarczkami, jodem lub chlorem.

Zużyte węgle aktywne ze względu na zawartość rtęci (sięgającą nawet do 20% wag.) są zaliczane do odpadów niebezpiecznych (DzU 01.62.628 z późn. zm.) i jako takie podlegają specjalnym procedurom postępowania. Ich utylizacja prowadzona

jest odpowiednio albo w kierunku odzyskiwania rtęci albo jej stabilizacji w masie odpadów. Proces ten realizowany jest z wykorzystaniem:

- technologii suchej [262, 263, 273, 274], polegającej na usuwaniu rtęci z odpadów na drodze ogrzewania do temp. 873 K, a następnie wydzielania par rtęci z gorącego powietrza w komorach chłodniczych lub wymrażarkach. Na końcu linii wydzielania rtęci znajduje się filtr z odpowiednio impregnowanym węglem aktywnym, który pochłania resztki par (a po wykorzystaniu sam staje się niebezpiecznym odpadem),
- technologii mokrej [262, 263, 275, 276], w której na drodze reakcji chemicznych, przeprowadza się rtęć w jej trudno rozpuszczalne związki (proces immobilizacji), a następnie odpady te poddaje zestaleniu z użyciem cementu, wapna, tworzyw termoplastycznych, glinokrzemianów, asfaltów, po czym deponowane są one na składowisku odpadów niebezpiecznych.

Technologia sucha z powodzeniem stosowana jest do unieszkodliwiania rtęci z takich odpadów, jak gleby, popioły, gruz, zużyte termometry, zużyte baterie itp. oraz w procesie utylizacji lamp rtęciowych, czego przykładem mogą być instalacje pracujące w Philips Lighting S.A., ABBA EKOMED, MAYA [274]. Zużyte lampy są rozdrabniane i rozdzielane na stłuczkę szklaną, części metalowe i pył fluorescencyjny (luminofor). Ten ostatni poddawany jest destylacji w temp. 873 K. Powietrze z parami rtęci zasysane jest do komory dopalania (1123 K), a następnie schładzane. Skroplona metaliczna rtęć wydzielana jest z układu, a powietrze przechodzi przez filtr z impregnowanym węglem aktywnym, gdzie usuwane są resztki par rtęci.

W stosunku do węgla aktywnych nasyconych rtęcią jako metodę ich utylizacji rozważa się ich zestalenie i deponowanie na składowiskach [263, 270, 273, 276]. Biorąc jednak pod uwagę fakt, że odpady zdeponowane na składowiskach są wystawione na działanie różnych czynników, np. atmosferycznych, istnieje niebezpieczeństwo, że w procesie starzenia się tych odpadów może mieć miejsce proces uwolnienia i przenikania rtęci do środowiska. Z tego też względu metodą pozwalającą na ograniczenie tego ryzyka jest obniżenie stężenia rtęci, a następnie immobilizacja pozostałej rtęci i dopiero jako etap końcowy zestalenie odpadów.

Wśród procesów wykorzystywanych do usuwania rtęci z odpadów wymienić można [263, 273, 276, 277]:

- metodę termiczną,
- usuwanie rtęci na drodze ługowania za pomocą kwasu H_2SO_4 , HCl , HNO_3 , lub wody królewskiej, a następnie wydzielanie rtęci z roztworu na drodze strącania np. $(NH_4)_2S$ lub tworzenia amalgamatów z metalami szlachetnymi,
- metodę elektrochemiczną pozwalającą na odzyskiwanie metalu [278].

Procedura usuwania rtęci z węgla aktywnych za pomocą kwasu azotowego(V) jest wykorzystywana na skalę przemysłową w procesie pozyskiwania złota [272]. W tym przypadku rtęć sorbuje się na węglu aktywnym w postaci $Hg(CN)_2$, a jej stężenie w węglu może wynosić nawet do 100 kg/tonę (przy stężeniu 320 ppm Hg

w roztworze jako $\text{Hg}(\text{CN})_2$). Rtęć ta musi być selektywnie usunięta przed desorpcją i elektrolizą złota. W tym procesie etap ługowania rtęci ze zużytego węgla aktywnego poprzedza proces termicznej regeneracji zużytego węgla aktywnego prowadzony w temp. 423-773 K. Jednocześnie w cytowanych pracach wskazuje się na możliwość zastosowania w procesie ługowania $\text{Hg}(\text{CN})_2$ z węgli aktywnych takich roztworów, jak: soda kaustyczna, cyjanki, siarczek sodu oraz dimetyloditiokarbaminian potasu.

W badaniach własnych [255], wykazano, że proces ługowania jest przydatny do obniżenia zawartości rtęci w węglach aktywnych wykorzystywanych do usuwania rtęci z gazów odlotowych. Materiał do badań oznaczony jako W-Hg-A i W-Hg-B pochodził z dwu różnych instalacji unieszkodliwiania lamp luminescencyjnych. Roczna produkcja tych odpadów, w każdej z instalacji, wynosi ok. 200 kg i obecnie są one składowane w specjalnych pojemnikach na terenie zakładów.

Badania nad usuwaniem rtęci z wybranych sorbentów węglowych prowadzono w trzech etapach. Ponieważ nie znano ani zawartości rtęci, ani też formy chemicznej, w jakiej metal ten występował w badanych węglach aktywnych, w pierwszym etapie badań wykonano test wymywalności (wg procedury TCLP), a następnie zastosowano uproszczoną ekstrakcję sekwencyjną, co pozwoliło na ocenę rzeczywistego zagrożenia, jakie mogłoby wystąpić w przypadku niewłaściwego składowania badanych odpadów.

Wyniki testu wymywalności TCLP podane w tabeli 6.12 nie wykazały niepokojąco wysokiego stężenia rtęci w roztworze po procesie ługowania badanych sorbentów W-Hg-A i W-Hg-B, które wynosiło odpowiednio 0,048 i 0,054 mg/dm^3 . Stężenie to było niższe niż zawartość rtęci w eluacie dopuszczalna dla odpadów, które mogą być bezpiecznie składowane na składowiskach, wynosząca 0,2 mg/dm^3 . Należy jednak zauważyć, że wymywalność ta wzrasta dwukrotnie po rozdrobnieniu badanych odpadów. Uzyskane wyniki wskazują na zasadne dążenie do obniżenia stężenia rtęci przed ostatecznym unieszkodliwianiem tych sorbentów na drodze zastalania, ponieważ nigdy nie można wykluczyć uszkodzenia materiału wiążącego.

Zaprezentowane w tabeli 6.13 wyniki ekstrakcji sekwencyjnej obu badanych sorbentów nasyconych rtęcią wskazują, że w trzech kolejnych etapach ekstrakcji ilość usuniętej rtęci zarówno z próbki W-Hg-A, jak i W-Hg-B, nie przekroczyła nawet 0,2% wag. sorbentu, co oznacza, że w badanych układach rtęć występuje w bezpiecznej postaci związków trudno rozpuszczalnych.

Pozostały po ekstrakcji materiał węglowy poddano mineralizacji mikrofalowej. Proces ten przeprowadzono, stosując w jednym przypadku jako środowisko reakcji kwas azotowy(V), a w drugim wodę królewską. Jak wskazują wyniki badań oznaczona zawartość rtęci w masie próbki po mineralizacji w środowisku kwasu azotowego(V) jest niższa od rezultatu otrzymanego dla wody królewskiej. Oznacza to, że mineralizacja mikrofalowa w środowisku kwasu azotowego(V) nie daje pełnego rozkładu próbki i przeprowadzenia rtęci do roztworu. Sumaryczna zawartość rtęci w sorbentach wyznaczona na podstawie wyników ekstrakcji i mineralizacji mikrofalowej z udziałem wody królewskiej jest porównywalna z wynikiem uzyskanym

dla próbek wyjściowych po mineralizacji w tych samych warunkach i wynosi dla W-Hg-A 4,56% wag, a dla W-Hg-B 5,86% wag.

W trzecim etapie prac sprawdzono na ile, przy zachowaniu stosownych środków ostrożności, można obniżyć stężenie rtęci w badanych odpadach drogą ługowania. Jako czynniki ługujące wybrano na podstawie danych literaturowych [273,275,277] kwas azotowy(V) i wodę królewską. Jak wynika z przedstawionych w tabeli 6.14 danych, ługowanie rtęci z badanych sorbentów węglowych za pomocą wody królewskiej jest zdecydowanie skuteczniejsze niż ługowanie kwasem azotowym(V). Przy użyciu wody królewskiej już w jednoetapowym procesie w temperaturze otoczenia z węgla aktywnego wyługowaniu podlega odpowiednio około 60% początkowej zawartości rtęci z odpadu W-Hg-A i 82% rtęci obecnej w odpadzie W-Hg-B. Po trzykrotnym ługowaniu wodą królewską z odpadów tych usunięte zostaje 96% rtęci. Natomiast w przypadku wykorzystania kwasu azotowego(V) w tych samych warunkach usunięte zostaje maksymalnie 65% rtęci. Jest to jednak zadowalający efekt, ponieważ jak wykazał test wymywalności (tab. 6.12), zarówno w przypadku węgla aktywnych pozostałych po procesie ługowania kwasem azotowym(V), jak i wodą królewską, stężenie rtęci w roztworze jest dużo niższe niż dopuszczalne dla odpadów, które mogą być bezpiecznie składowane.

Tabela 6.12. Test wymywalność rtęci ze zużytych sorbentów węglowych przed i po procesie ługowania, wg TCLP

Próbka	Stężenie Hg w eluacie, mg/dm ³	
	Odpad nierozdrobniony	Odpad po rozdrobnieniu
W-Hg-A	0,048	0,920
W-Hg-B	0,054	0,100
Węgiel aktywny po ługowaniu W-Hg-B HNO ₃	–	0,010
Węgiel aktywny po ługowaniu W-Hg-B wodą królewską	–	0,003

Przeprowadzone badania wskazują, że w badanych sorbentach węglowych rtęć występuje w postaci trudno rozpuszczalnej, co oznacza, że odpady te można poddać zestaleni, np. na drodze cementacji, a następnie zdeponować na składowisku odpadów niebezpiecznych. Ponieważ jednak zawartość rtęci w tych układach jest stosunkowo wysoka, należałoby rozważyć możliwość obniżenia stężenia metalu. Skutecznym sposobem praktycznie całkowitego usunięcia rtęci z tych odpadów jest ekstrakcja wodą królewską w temperaturze pokojowej. W dalszym etapie utylizacji metal ten można po odpowiedniej obróbce roztworu ługującego wydzielić ilościowo (np. na drodze strącania), a materiał węglowy, zawierający śladowe ilości rtęci, poddać procesowi unieszkodliwiania metodą stabilizacji i zestalania.

Tabela 6.13. Stopień wylugowania rtęci w kolejnych etapach ekstrakcji sekwencyjnej nasyconych sorbentów węglowych oraz sumaryczna zawartość metalu, wg [255]

Warunki ekstrakcji lub procesu mineralizacji	Ilość metalu w roztworze w stosunku do masy sorbentu, % wag.	
	W-Hg-A	W-Hg-B
Etap 1 (0,1M CH ₃ COOH)	0,001	0,001
Etap 2 (0,1M NH ₂ OH HCl, pH =2)	0,10	0,18
Etap 3 (8,8M H ₂ O ₂ , CH ₃ COONH ₄ , temp. 358K)	n.w.	n.w.
Pozostałości w matrycy węglowej po ekstrakcji Mineralizacja mikrofalowa - HNO ₃	3,92	4,50
Pozostałości w matrycy węglowej po ekstrakcji	4,39	5,67
Mineralizacja mikrofalowa próbki wyjściowej	4,56	5,86

Tabela 6.14. Porównanie skuteczności usuwania rtęci z sorbentów węglowych w zależności od zastosowanego czynnika ługującego i temp. procesu, wg [255]

Próbka	Zawartość rtęci w sorbencie, % wag.	Warunki ługowania	Stopień usunięcia Hg z sorbentu, %			
			ługowanie HNO ₃		ługowanie wodą królewską	
			procedura jednokrotna	procedura trzykrotna	procedura jednokrotna	procedura trzykrotna
W-Hg-A	4,56	Temperatura pokojowa	19,74	37,94	61,40	96,49
		Temperatura wrzenia	46,49	65,79	–	–
W-Hg-B	5,86	Temperatura pokojowa	32,93	43,34	82,25	95,90
		Temperatura wrzenia	49,49	65,01	–	–

6.4. Chemiczna regeneracja węgla aktywnego po sorpcji jonów Pb(II) z roztworów wodnych

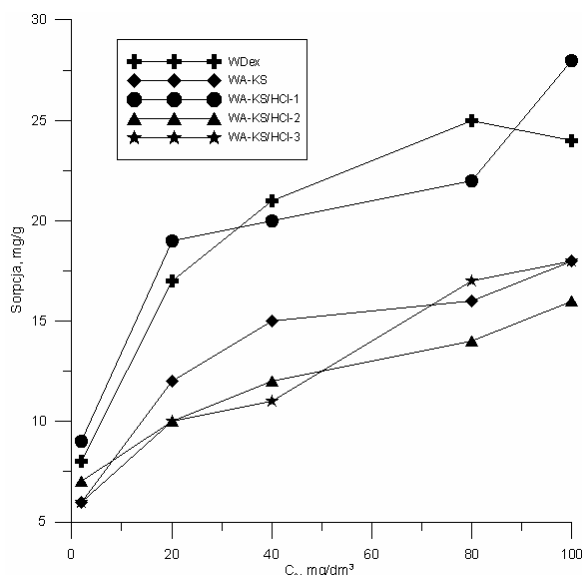
Pomimo że sorpcja jonów metali z roztworów wodnych na węglach aktywnych znajduje coraz szersze zastosowanie w procesach oczyszczania wód i ścieków, to zagadnienie regeneracji tej grupy zużytych węgli aktywnych rzadko jest przedmiotem badań. Jednymi z nielicznych prac w tym zakresie są badania prowadzone pod kierunkiem Reeda [172, 173] nad sorpcją i desorpcją ołowiu i kadmu na węglu aktywnym metodą dynamiczną. Jako czynniki regenerujące zastosowano roztwory kwasu solnego, kwasu azotowego(V) oraz wodorotlenku sodu. Stwierdzono wysoką

efektywność regeneracji, co pozwoliło na ponowne wykorzystanie zregenerowanych węgli aktywnych jako sorbentów.

W badaniach własnych [281] nad skutecznością regeneracji węgli aktywnych po sorpcji jonów metali z roztworów wodnych wykorzystano wskazówki wynikające z prac Reeda [172, 173] do regeneracji węgla aktywnego po sorpcji jonów Pb(II). Zasadnicza różnica polegała jednak na tym, że przedmiotem badań był węgiel aktywny oznaczony symbolem WA-KS już raz regenerowany. Węgiel ten został odzyskany z zestarzałego katalizatora KS-z na drodze ługowania roztworem kwasu azotowego(V) 1:1 w obecności pola mikrofal (regeneracja ta zostanie omówiona szerzej w rozdziale 10). Dla porównania badania prowadzone były również na węglu WDex. Oba badane węgle charakteryzowały się porównywalną powierzchnią właściwą, wynoszącą odpowiednio 960 m²/g dla WA-KS i 1050 m²/g dla WDex. Zawartość popiołu w węglu aktywnym WA-KS wynosi 3,4% wag., natomiast w WDex wynosi ona 21,8% wag. Niska zawartość popiołu w węglu WA-KS jest wynikiem ługowania związków miedzi i chromu roztworem kwasu, co sprzyjało również usuwaniu składników mineralnych rozpuszczalnych w tym medium.

Przy doborze warunków regeneracji uwzględniono fakt, że sorpcja metali ciężkich na węglach aktywnych zachodzi zarówno jako tzw. sorpcja właściwa, będąca następstwem porowatej budowy sorbenta, oraz jako wymiana jonowa, wynikająca z chemicznej budowy powierzchni węgla aktywnego, a także jest efektem procesu strącania. Z tego też względu wybrano jako czynniki regenerujące roztwory HCl i/lub NaOH, które miały spełniać zarówno rolę rozpuszczalników, jak i czynników kompleksujących, w obecności których powstają jony [PbCl₄]²⁻ oraz [Pb(OH)₄]²⁻ [178, 280], co powinno zapewnić wysoki stopień usunięcia zaadsorbowanego metalu, a równocześnie przyczynić się do utrzymania wysokiej pojemności sorpcyjnej węgla w kolejnym procesie sorpcji.

Izotermy sorpcji jonów Pb(II) na obu badanych węglach (rys. 6.4) wskazują jednak, że świeży handlowy węgiel aktywny WDex wykazuje nieco lepsze zdolności sorpcyjne, sięgające 28 mgPb/g, w porównaniu z węglem aktywnym WA-KS, na którym sorpcja osiągnęła niższą wartość wynoszącą ok. 17 mgPb/g. Zróżnicowane zdolności sorpcyjne obu węgli są najprawdopodobniej związane z charakterem chemicznym ich powierzchni. Ponieważ sorpcja przebiegała w roztworze o pH 2,0, w którym ołów występował jako kation Pb²⁺, musiała przebiegać jako proces wymiany jonowej. Oznacza to, że na powierzchni węgla WDex występuje więcej grup funkcyjnych o charakterze kwaśnym. W ramach badań własnych podjęto próbę oznaczenia stężenia powierzchniowych grup funkcyjnych metodą Boehma dla obu węgli aktywnych, na początku, jak i po kolejnych cyklach sorpcyjno-regeneracyjnych. Niestety, ze względu na obecność popiołu, jak i warunki procesu sorpcji i regeneracji, uzyskane wyniki badań nie miały sensu fizycznego.



Rys. 6.4. Porównanie wielkości kolejnych sorpcji, w warunkach statycznych, jonów Pb(II) na węglu aktywnym WA-KS/HCl regenerowanym 0,1M roztworem HCl z sorpcją na węglu aktywnym handlowym WDex oraz WA-KS, wg [256]

Węgiel aktywny WA-KS po sorpcji jonów Pb(II) poddano procesowi regeneracji za pomocą roztworu HCl. Jak wynika z danych zaprezentowanych w tabeli 6.15, w procesie desorpcji ołowiu w zadanych warunkach usunięto zaledwie 89% zaadsorbowanego ołowiu. Natomiast ponowna sorpcja jonów Pb(II) na zregenerowanym węglu aktywnym WA-KS/HCl-1 była wyższa niż na węglu WA-KS i porównywalna z sorpcją na handlowym węglu WDex. Ten wzrost zdolności sorpcyjnych mógł być spowodowany tym, że podczas procesu ługowania ołowiu miało miejsce również ługowanie zalegających wciąż na powierzchni węgla związków miedzi i chromu. To spowodowało odsłonięcie nowych obszarów zdolnych do sorpcji jonów ołowiu. W kolejnym procesie desorpcji za pomocą roztworu HCl usunięto zaledwie 76% zaadsorbowanego metalu. Ponowna sorpcja jonów Pb(II), na tak zregenerowanym węglu aktywnym WA-KS/HCl-2, była zdecydowanie niższa i kształtowała się poniżej 15 mgPb/g. Regeneracja tego węgla aktywnego wykazała, że w zadanych warunkach wylugowane zostało tylko 72% zaadsorbowanego ołowiu. Pozostający na powierzchni węgla aktywnego ołów nie zmienia w sposób istotny pojemności sorpcyjnej węgla WA-KS/HCl-3, która pozostaje na poziomie ok. 17 mgPb/g.

Tabela 6.15. Stopień usunięcia zaadsorbowanych na węglu aktywnym WA-KS jonów Pb(II) w warunkach statycznych, w kolejnych procesach desorpcji w zależności od warunków regeneracji, wg [256]

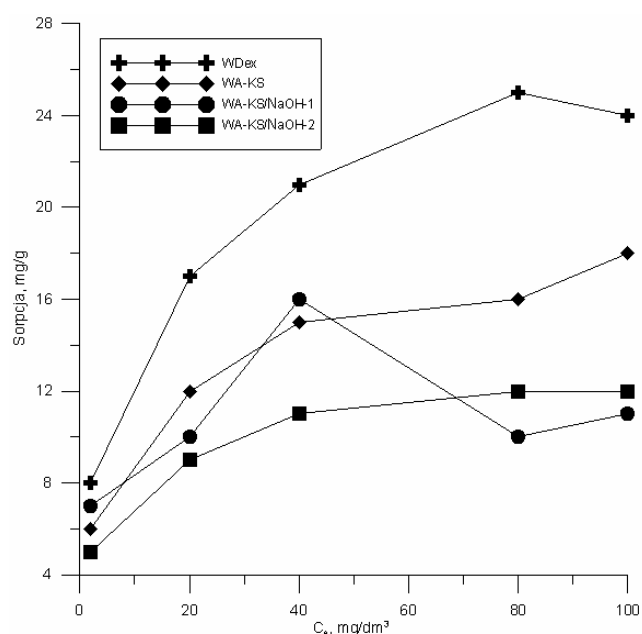
Desorpcja	Stopień usunięcia zaadsorbowanych na węglu aktywnym WA-KS jonów Pb(II) w zależności od warunków regeneracji, %		
	HCl	NaOH	HCl/NaOH/HCl
I desorpcja	89	96	96
II desorpcja	76	85	87
III desorpcja	72	73	81

Z uwagi na to, że zarówno sorpcja, jak i desorpcja metali z powierzchni węgla aktywnych jest zależna od pH, jako drugi czynnik łagujący zaproponowano roztwór NaOH, a wyniki zaprezentowano na rysunku 6.5 i w tabeli 6.15. W tych warunkach w efekcie pierwszej regeneracji węgla WA-KS nasyconego ołowiem usunięto 96% zaadsorbowanego metalu, czyli więcej niż w przypadku regeneracji kwasem solnym. Znaczna desorpcja ołowiu w środowisku zasadowym może być przypisana tworzeniu się jonów $Pb(OH)_4^{2-}$. Ponowna sorpcja jonów Pb(II) na węglu WA-KS/NaOH-1 była nieco niższa niż po regeneracji roztworem HCl (WA-KS/HCl-3) i wynosiła ok. 12 mgPb/g. Podobnie jak w przypadku regeneracji roztworem kwasu, tak i w procesie regeneracji zasadą stopień usunięcia zaadsorbowanego na powierzchni węgla metalu był coraz niższy i wynosił 85% po kolejnej regeneracji NaOH. To wskazuje, że część jonów metali związana jest trwale z powierzchnią węgla aktywnego i ani wymiana jonowa, ani reakcje kompleksowania nie są wystarczające do ich usunięcia.

W trzecim etapie badań nad regeneracją węgla aktywnego nasyconego jonami ołowiu użyto zarówno roztworu kwasu, jak i zasady. Jak wykazano powyżej, w przypadku regeneracji węgla WA-KS nasyconego ołowiem za pomocą roztworu HCl obserwuje się po pierwszej regeneracji wyraźny wzrost zdolności sorpcyjnych. Natomiast w przypadku regeneracji roztworem zasady obserwuje się wysoki stopień usunięcia zaadsorbowanego metalu. Łącząc oba efekty spodziewano się uzyskać lepsze rezultaty sorpcji i desorpcji ołowiu. Wyniki badań własnych zaprezentowano w tabeli 6.15 oraz na rysunku 6.6.

Jak wynika z przebiegu izoterm sorpcji jonów Pb(II) na węglu WA-KS i węglach zregenerowanych kolejno roztworem HCl, roztworem NaOH i ponownie roztworem HCl (WA-KS/HCl/NaOH/HCl-1,2,3), sorpcja na tych węglach jest zdecydowanie wyższa niż na WA-KS i porównywalna z sorpcją na węglu aktywnym W Dex. Nawet po trzeciej regeneracji pojemność sorpcyjna węgla jest wyższa niż 17 mg/g. Ten zaobserwowany wzrost zdolności sorpcyjnych tak zregenerowanych węgli aktywnych można wyjaśnić zarówno udziałem wymiany jonowej, jak i procesu strącania zachodzącego podczas usuwania jonów Pb(II) z roztworu wodnego. Regeneracja kwasem zapewnia utrzymanie wysokiego stężenia powierzchniowych grup kwasowych, co sprzyja wymianie jonowej. Natomiast w przypadku regeneracji

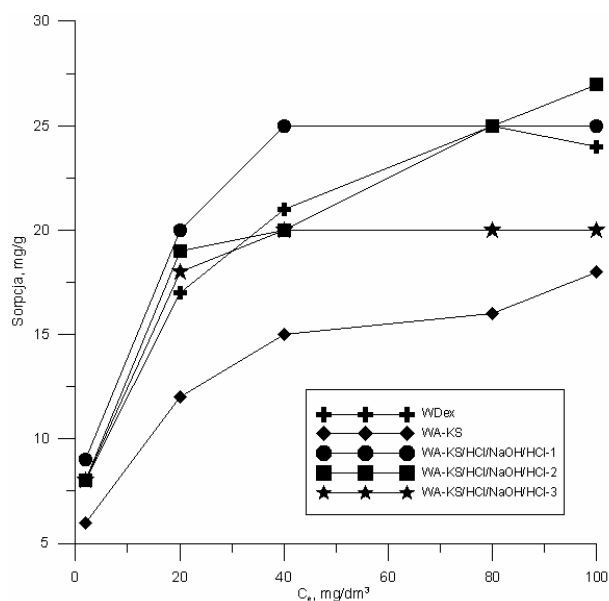
zużytego węgla aktywnego zasadą, jest prawdopodobne, że pomimo procesu zobojętniania, w porach węgla aktywnego pozostają pewne ilości grup OH^- i to one zasadniczo decydują o wiązaniu ołowiu w postaci $\text{Pb}(\text{OH})_2$ w porach sorbentu węglowego. Nadmiar tych jonów, prowadzący do powstania $\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}$, może tłumaczyć fakt, że nie zaobserwowano wzrostu zdolności sorpcyjnych w przypadku regeneracji węgla aktywnego tylko roztworem zasady.



Rys. 6.5. Porównanie wielkości kolejnych sorpcji, w warunkach statycznych, jonów $\text{Pb}(\text{II})$ na węglu aktywnym WA-KS regenerowanym 0,1M roztworem NaOH z sorpcją na węglu aktywnym handlowym WDex oraz WA-KS, wg [256]

Na efekt obecności w porach regenerowanego węgla aktywnego czynnika regenerującego zwrócili uwagę w swoich badaniach Lach i Dębowski [182, 183]. W pracach nad regeneracją węgla aktywnych nasyconych jonami chromianowymi(VI) metodą kolumnową, z wykorzystaniem węgla sodowego jako eluentu wykazali, że po każdej kolejnej regeneracji efekty następnej sorpcji były niższe, co z punktu widzenia procesu regeneracji węgla jest niekorzystne. Przyczyn tego niekorzystnego efektu upatrywano w tym, że w przypadku regeneracji chemicznej czynnik regenerujący może pozostawać w porach sorbentu nawet przy wielokrotnym płukaniu złoża na etapie neutralizacji. W przypadku stosowanego węgla sodowego powodowało to lokalny wzrost wartości pH zregenerowanego węgla aktywnego, co było przyczyną obniżonej sorpcji anionu chromianowego(VI). Wyniki cytowanych prac Lach i in. [176,177] korespondują z badaniami Reeda [173] oraz Noha i Schwartza [174], i pokazują, że w przypadku regeneracji chemicznej

zużytych węgli aktywnych dobór czynników regeneracyjnych musi uwzględniać zarówno charakter zanieczyszczeń usuwanych z powierzchni zużytego węgla aktywnego, jak też tych związków, które w kolejnym procesie sorpcji na zregenerowanych węglach będą sorbowane.



Rys. 6.6. Porównanie wielkości kolejnych sorpcji w warunkach statycznych jonów Pb(II) na węglu aktywnym WA-KS regenerowanym 1,0M roztworem HCl 0, 0,1M roztworem NaOH i ponownie 0,1M roztworem HCl z sorpcją na węglu aktywnym handlowym WDex oraz WA-KS, wg [256]

W ostatnim etapie badań przeprowadzono proces sorpcji jonów Pb(II) na węglu aktywnym WA-KS oraz regenerację zużytego węgla w warunkach dynamicznych. W procesie regeneracji wykorzystano, zgodnie z wynikami badań w warunkach statycznych, najkorzystniejszy układ rozpuszczalników, tzn. HCl/NaOH/HCl. Jak wynika z danych zaprezentowanych w tabelach 6.16-6.19 i na rysunku 6.7, najwyższą sorpcję jonów Pb(II) zaobserwowano dla węgla aktywnego WA-KS. Przebieg złoza w zadanych warunkach nastąpiło po przepuszczeniu przez kolumnę 3,5 dm³ roztworu o stężeniu początkowym wynoszącym 100 mgPb/dm³. Ładunek adsorbentu w złożu w punkcie przebicia (w warunkach eksperymentu) wynosił 26,7 mg/g, a przy pełnym nasyceniu 34,2 mg/g. Po nasyceniu złoza przeprowadzono proces regeneracji kolejno roztworami HCl-NaOH-HCl. Po przepłukaniu kolumny z nasyconym węglu aktywnym nie stwierdzono w eluacie obecności jonów Pb(II). Stężenie jonów Pb(II) w roztworach po regeneracji wskazywało, że usunięto 93% zaadsorbowanych jonów.

Po regeneracji na węglu WA-KS/HCl/NaOH/HCl-1 przeprowadzono kolejną sorpcję i stwierdzono, że przebiecie złoża nastąpiło już po przepuszczeniu przez kolumnę 3,3 dm³, przy osiągnięciu ładunku 23,7 mg/g, natomiast ładunek nasycenia wynosił 29,0 mg/g. Przeprowadzona po tej sorpcji regeneracja wymagała zużycia również 4,5 dm³ roztworów HCl-NaOH-HCl. Stężenie jonów Pb(II) w roztworach po regeneracji wykazało, że stopień usunięcia ołowiu wynosił 89%. Przeprowadzona na zregenerowanym węglu aktywnym WA-KS/HCl/NaOH/HCl-2 kolejna sorpcja wykazała, że regenerowany węgiel stopniowo traci swoje zdolności sorpcyjne. W tym przypadku przebiecie złoża nastąpiło już przy osiągnięciu ładunku 19,2 mg/g, a nasycenie złoża przy ładunku adsorbentu w złożu 23,5 mg/g. Analiza roztworów regenerujących na zawartość jonów Pb(II) wykazała, że tylko 72% zaadsorbowanego ołowiu zostało usunięte z powierzchni węgla aktywnego, co tłumaczy dalsze obniżenie zdolności sorpcyjnych węgla WA-KS/HCl/NaOH/HCl-3.

Tabela 6.16. Wyznaczanie izoplan adsorpcji jonów Pb(II) na węglu aktywnym WA-KS i ładunku adsorbentu w złożu przy początkowym stężeniu $C_0 = 100 \text{ mgPb/dm}^3$, $\text{pH} < 2,0$, wg [256]

Objętość całkowita filtratu V_f , dm ³	Stężenie jonów Pb ²⁺ w eluacie, mg/dm ³	Ilość zaadsorbowanego ołowiu (m_i), mg	Ładunek adsorbentu w złożu (q) mg/g
0	0	0	0
3,6	0	360,0	26,7
3,8	12	377,6	28,0
4,0	18	394,0	29,2
4,2	22	409,6	30,3
4,4	28	424,0	31,4
4,6	42	435,6	32,3
4,8	48	446,0	33,0
5,0	50	456,0	33,8
5,2	75	461,0	34,1
5,4	96	461,8	34,2

Tabela 6.17. Wyznaczanie izoplan adsorpcji jonów Pb(II) na zregenerowanym węglu aktywnym WA-KS/HCl/NaOH/HCl-1 i ładunku adsorbentu w złożu przy początkowym stężeniu $C_0 = 100 \text{ mgPb/dm}^3$, $\text{pH} < 2,0$, wg [256]

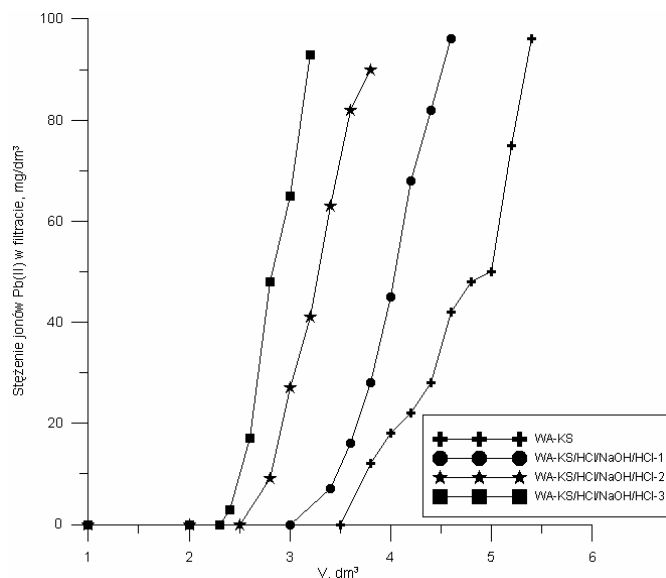
Objętość całkowita filtratu V_f , dm^3	Stężenie jonów Pb^{2+} w eluacie, mg/dm^3	Ilość zaadsorbowanego ołowiu (m_i), mg	Ładunek adsorbentu w złożu (q) mg/g
0	0	0	0
3,2	0	320,0	23,7
3,4	7	338,6	25,1
3,6	16	355,4	26,3
3,8	28	369,8	27,4
4,0	45	380,8	28,2
4,2	68	387,2	28,7
4,4	82	390,8	28,9
4,6	96	391,6	29,0

Tabela 6.18. Wyznaczanie izoplan adsorpcji jonów Pb(II) na zregenerowanym węglu aktywnym WA-KS/HCl/NaOH/HCl-2 i ładunku adsorbentu w złożu przy początkowym stężeniu $C_0 = 100 \text{ mgPb/dm}^3$, $\text{pH} < 2,0$, wg [256]

Objętość całkowita filtratu V_f , dm^3	Stężenie jonów Pb^{2+} w eluacie, mg/dm^3	Ilość zaadsorbowanego ołowiu (m_i), mg	Ładunek adsorbentu w złożu (q) mg/g
0	0	0	0
2,6	0	260,0	19,2
2,8	9	278,2	20,6
3,0	27	292,8	21,7
3,2	41	304,6	22,6
3,4	363	312,0	23,1
3,6	82	315,6	23,4
3,8	90	317,6	23,5

Tabela 6.19. Wyznaczanie izoplan adsorpcji jonów Pb(II) na zregenerowanym węglu aktywnym WA-KS/HCl/NaOH/HCl-3 i ładunku adsorbentu w złożu przy początkowym stężeniu $C_0 = 100 \text{ mgPb/dm}^3$, $\text{pH} < 2,0$, wg [256]

Objętość całkowita filtratu V_f , dm^3	Stężenie jonów Pb^{2+} w eluacie, mg/dm^3	Ilość zaadsorbowanego ołowiu (m_i), mg	Ładunek adsorbentu w złożu (q) mg/g
0	0	0	0
2,2	0	220,0	16,3
2,4	3	239,4	17,7
2,6	17	256,0	19,0
2,8	48	266,4	19,7
3,0	65	273,4	20,2
3,2	93	274,8	20,4



Rys. 6.7. Izoplany kolejnych sorpcji jonów Pb(II) na węglu aktywnym WA-KS i węglu WA-KS regenerowanym po sorpcji jonów Pb²⁺ kolejno 0,1M roztworem HCl, 0,1M roztworem NaOH i ponownie 0,1M roztworem HCl, wg [256]

Stwierdzona malejąca zdolność sorpcyjna złoża węgla aktywnego względem jonów Pb(II), w znacznie większym stopniu niż w przypadku sorpcji i regeneracji tym samym układem rozpuszczalników w warunkach statycznych, jest prawdopodobnie wynikiem płukania złoża roztworem kwasu oraz wodą destylowaną. Wskazuje to, że nie należy płukać kolumny węglowej po regeneracji roztworem NaOH, aż do odczynu obojętnego, a pozostawić odczyn słabo zasadowy, co pozwoli na wzrost udziału, obok sorpcji i wymiany jonowej, procesu strącania ołowiu jako Pb(OH)₂ na etapie jego usuwania z roztworu wodnego.

Podsumowując ten etap badań, można stwierdzić, że zastosowana w pracy [256] regeneracja węgla aktywnego będącego nośnikiem zestarzałego katalizatora Cr-Cu-Ag gwarantuje odzysk węgla aktywnego charakteryzującego się dużą powierzchnią właściwą ponad 1000 m²/g i małą zawartością popiołu ok. 3,4% wag. Węgiel ten charakteryzował się dobrymi własnościami sorpcyjnymi względem jonów Pb(II), ale niższymi niż handlowy węgiel aktywny WDex.

Przeprowadzony wielokrotny proces sorpcji jonów Pb(II) z roztworów wodnych na odzyskanym węglu aktywnym WA-KS i regeneracji węgla po kolejnych sorpcjach wykazał, że zmiana zdolności sorpcyjnych zregenerowanego węgla aktywnego w znacznym stopniu zależy od doboru czynnika ługującego. Najkorzystniejszym czynnikiem regenerującym w analizowanym przypadku okazał się układ roztworów HCl/NaOH/HCl. Zregenerowany węgiel aktywny charakteryzował się wyższą pojemnością sorpcyjną niż wyjściowy sorbent i porównywalną z pojemnością

sorpcyjną węgla WDex. Efekt ten wynikał z tego, że regeneracja roztworem kwasu zapewnia utrzymanie wysokiego stężenia powierzchniowych grup kwasowych, co sprzyja usuwaniu jonów Pb(II) z roztworu wodnego na drodze wymiany jonowej. Natomiast w przypadku regeneracji zużytego węgla aktywnego zasadą jest prawdopodobne, że pomimo procesu zobojętniania, w porach węgla aktywnego pozostają pewne ilości grup OH⁻, które decydują o wiązaniu ołowiu w postaci Pb(OH)₂ w porach sorbentu węglowego. Jednak nadmiar tych jonów jest niekorzystny, ponieważ prowadzi do powstawania [Pb(OH)₄]²⁻, co ogranicza proces usuwania ołowiu z roztworu.

Przeprowadzona dla analogicznego układu wielokrotna sorpcja i regeneracja w warunkach dynamicznych dała nieco gorszy wynik. Po czterokrotnej regeneracji roztworami HCl/NaOH/HCl zdolność sorpcyjna badanego węgla WA-KS obniżyła się o prawie 40%. Nie przekreśla to jednak sensu samej metody regeneracji, a jedynie wskazuje na konieczność kontynuacji badań w tym zakresie.

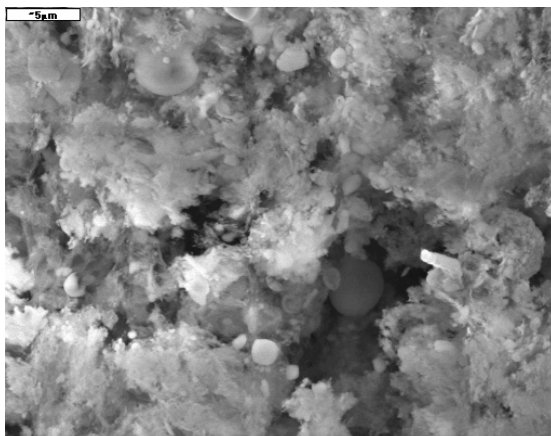
7. Zastosowanie ultradźwięków i procesu elektrolizy do regeneracji węgla aktywnego z katalizatora KS-z

Jak wykazano w rozdziale 6, metoda regeneracji chemicznej z powodzeniem może być stosowana do regeneracji zużytych węgli aktywnych będących nośnikami katalizatorów, w których fazą aktywną są związki metali lub wykorzystywanych w procesach sorpcji metali. Metoda ta, przy odpowiednim doborze czynników ługujących, jak i warunków procesu, zapewnia usunięcie fazy aktywnej i odzyskiwanie węgla aktywnych, ale problemem jest pozostający po tym procesie roztwór. Z tego też względu w badaniach własnych rozważono możliwość połączenia regeneracji chemicznej z procesem elektrolizy jako metody zapewniającej zarówno odzyskiwanie węgla aktywnego, jak i metali.

W badaniach wstępnych, opisanych w pracy [281], wykazano, że w procesie ługowania zestarzałego katalizatora KS-z roztworem H_2SO_4 (1:400) z równoczesną elektrolizą na elektrodzie wydzielone zostaje ok. 70% początkowej zawartości Cu w odpadzie. Zregenerowany w tym procesie węgiel aktywny poddano spalaniu w temp. 873 K. Stwierdzono, że zawartość popiołu w tym węglu stanowi zaledwie 3,26% wag, i jest sześciokrotnie niższa niż w zestarzałym katalizatorze. Popiół ten poddano obserwacji w mikroskopie skaningowym. Obraz tego popiołu, przedstawiony na rysunku 7.1 wskazuje, że posiada on cechy dobrze wypalonego popiołu, o czym świadczą widoczne na obrazie kuliste struktury. Jak wykazała analiza elementarna, głównymi składnikami tego popiołu jest krzem (20,35% wag.) i glin (9,14% wag.), a zawartość miedzi spadła do poziomu 2,67% wag. Niestety, zawartość chromu w analizowanym popiele jest wysoka i wynosi 6,10% wag. Wyniki tych badań wskazują, że wybrana procedura unieszkodliwiania zestarzałego katalizatora KS-z pozwala zarówno na regenerację węgla aktywnego, jak i odzysk znacznej części miedzi. Wskazują one również, że nawet gdyby zregenerowany, zaproponowaną w pracy metodą, węgiel aktywny nie był wykorzystywany jako sorbent a spalany, to ilość powstającego popiołu będzie znacznie mniejsza niż w przypadku spalania katalizatora KS-z i o zdecydowanie niższej zawartości metali ciężkich. Biorąc jednak pod uwagę fakt, że proces elektrolizy będzie tym wydajniejszy, im skuteczniejsze będzie ługowanie metali uznano za konieczne wprowadzenie czynnika wspomagającego usuwanie miedzi i chromu i dlatego zaproponowano do tego celu wykorzystanie ultradźwięków.

Ultradźwięki to fale sprężyste o częstotliwości od około 20-30 kHz do 0,1 GHz, które znajdują obok defektoskopii i hydrolokacji coraz szersze zastosowanie w procesach, takich jak: koagulacja, dyspergowanie, czyszczenie silnie zabrudzonych powierzchni oraz w ekstrakcji [282, 283]. Wysoką skuteczność ultradźwięków w tych procesach przypisuje się powstającemu w ośrodku ciekłym pod wpływem

tych fal zjawisku kawitacji. Zjawisko to polega na powstawaniu w cieczy pulsujących pęcherzyków, które tworzą się w rezultacie lokalnych pęknięć ciągłego ośrodka pod wpływem działania zmiennego ciśnienia akustycznego o wartości przekraczającej tzw. próg kawitacji. Wartość ta zależy od częstotliwości drgań i sił spójności cieczy. Dla wody, przy częstotliwości ultradźwięków 20 kHz, próg kawitacji wynosi poniżej 1 W/cm^2 i szybko wzrasta z podwyższeniem częstotliwości [282]. Powstające w fazie rozrzedzeń fali pęcherzyki na ogół w fazie zagęszczeń zapadają się, co jest przyczyną powstawania sprężystych fal udarowych i tzw. szumów kawitacyjnych, a także w określonych warunkach powstawania krótkotrwałych lokalnych błysków sonoluminescencyjnych. Działanie ultradźwięków powoduje zwiększoną penetrację cieczy, w której zanurzone jest ciało stałe, w głąb jego struktury, a wzbudzony proces kawitacji sprzyja reakcjom sonochemicznym.



Rys. 7.1. Obraz powierzchni popiołu po spaleniu węgla aktywnego odzyskanego z zastarzałego katalizatora chromowo-miedziowego KS-z metodą ługowania roztworem kwasu H_2SO_4 z równoczesną elektrolizą miedzi, wg [281]

Na możliwość wykorzystania ultradźwięków do regeneracji węgla aktywnych nasyconych związkami organicznymi zwrócili uwagę zarówno Hamdaoui i in. [284], jak i Zhang i in. [285] oraz Rege i Yang [286]. Wykazali, że chociaż zastosowanie ultradźwięków w procesie regeneracji węgla aktywnych wymaga znacznego wkładu energii, to koszty te rekompensuje wysoka skuteczność procesu i wysoki stopień odzysku zaadsorbowanej substancji.

Badania własne [287] nad możliwością wykorzystania ultradźwięków do regeneracji węgla aktywnych podzielono na dwa etapy. W pierwszym etapie przeanalizowano wpływ ultradźwięków na węgiel aktywny. Natomiast w drugim etapie oceniono efektywność działania ultradźwięków na proces ługowania metali z zastarzałego katalizatora KS-z, a tym samym na proces regeneracji węgla aktywnego

będącego nośnikiem tego katalizatora. Ponieważ nie dysponowano oryginalnym węglem aktywnym, który wykorzystywany jest jako nośnik katalizatora KS-z, do badań wybrano węgiel handlowy WDex, którego wielkość i kształt granul jest porównywalny z granulami katalizatora KS-z.

Wpływ działania ultradźwięków i czynnika ługującego na węgiel aktywny

Zhang i in.[285] oraz Rege i in. [286] analizując za pomocą ultradźwięków proces regeneracji węgla aktywnych nasyconych fenolem, zwrócili uwagę na problem ubytku masy węgla aktywnego nie podając jednak ilościowej oceny tego zjawiska. Z tego też względu przeprowadzono badania własne w tym zakresie. Świeży, handlowy węgiel aktywny WDex, którego charakterystykę podano w tabeli 7.1, zanurzony odpowiednio w wodzie destylowanej lub 0,10M roztworze HCl, poddano działaniu ultradźwięków o częstotliwości 35 kHz wykorzystując różną moc źródła ultradźwięków oraz zmienny czas ich działania. Obserwacje wpływu ultradźwięków na węgiel aktywny prowadzono wykorzystując ocenę zmiany masy oraz zmiany zawartości popiołu w badanych próbkach. Dla węgla aktywnego WDex oraz węgla poddanego działaniu ultradźwięków w czasie 720 min w środowisku wodnym wykonano izotermę niskotemperaturowej sorpcji i desorpcji N₂.

Tabela 7.1. Charakterystyka handlowego węgla aktywnego WDex oraz poddanego działaniu ultradźwięków o częstotliwości 35 kHz, t = 720 min, w środowisku H₂O przy wykorzystaniu pełnej mocy generatora, wg [287]

Parametr	Węgiel aktywny handlowy	Węgiel aktywny poddany działaniu ultradźwięków 35 kHz (100% mocy), 720 min, H ₂ O
Powierzchnia właściwa, m ² /g	1050	1000
Zawartość popiołu, % wag.	21,8	18,3
Liczba jodowa, mg/g	980	970

W tabeli 7.2 zaprezentowano wpływ działania ultradźwięków na węgiel aktywny WDex przy wykorzystaniu różnej mocy generatora (10-100% mocy) w ciągu 60 minut. Z przedstawionych danych wynika, że w efekcie działania ultradźwięków na węgiel aktywny w środowisku obojętnym, jakim jest woda destylowana, ma miejsce ubytek masy, wynoszący odpowiednio od 4,6% wag. przy wykorzystaniu 10% mocy, poprzez 6,4% wag. przy wykorzystaniu 50% mocy, do 7,5% wag. przy pełnej mocy generatora. Równocześnie stwierdzono niewielki wpływ działania ultradźwięków na obniżanie zawartości popiołu w węglu aktywnym. Przy wykorzystaniu 10% mocy generatora zawartość popiołu zmniejszyła się zaledwie o 0,4%, a przy pełnej mocy działania ultradźwięków odpopielenie wynosiło ok. 3%. Oznacza to, że ubytek masy samego węgla aktywnego wynosił odpowiednio 3,2-4,5%.

Tabela 7.2. Zmiana masy i zawartości popiołu w węglu aktywnym WDex pod wpływem działania ultradźwięków o częstotliwości 35 kHz, 298 K, t = 60 min, w środowisku H₂O, przy wykorzystaniu różnej mocy generatora, wg [287]

Stopień wykorzystania mocy generatora ultradźwięków, %	Ubytek masy, % wag.	Zawartość popiołu w węglu aktywnym WDex po działaniu ultradźwięków, % wag.
10	4,60	21,44
50	6,40	21,30
100	7,50	18,88

W tabeli 7.3 zaprezentowano wpływ czasu działania ultradźwięków oraz środowiska na węgiel aktywny przy wykorzystaniu pełnej mocy działania ultradźwięków o częstotliwości 35 kHz. Po 10 minutach działania ultradźwięków stwierdzono ubytek masy na poziomie 3,52% wag., po 1 godz. 7,5% wag. a po 12 godz. 12,7% wag., przy nieznacznej zmianie zawartości popiołu, wynoszącej około 2,5% wag., co oznacza, że ubytek masy dotyczy strat matrycy węglowej i wynosi od 1% do 9,2%. Wynik taki potwierdza zaobserwowany przez Rege i Yanga [286] fakt, że w efekcie działania ultradźwięków uderzające o granule węglowe pęcherzyki kawitacyjne wywołują erozję powierzchni granul, co prowadzi do znacznego ubytku masy. Podobne działanie kawitacji na ciała stałe zaobserwowali w swoich badaniach Stephanis i in. [288], Suslick i in. [289] Należy też zauważyć, że skutkiem kawitacji jest również nieustanny ruch granul węglowych i ich wzajemne uderzania o siebie, co prowadzi do mechanicznego ścierania się zewnętrznej warstwy granul węglowych i również przyczynia się do ubytku masy. Z punktu widzenia możliwości wykorzystania ultradźwięków w procesie regeneracji węgla efekt utraty masy nie jest korzystny. Nie jest on jednak na tyle wysoki, aby całkowicie wykluczył możliwość wykorzystania ultradźwięków w procesie regeneracji zużytych węgla aktywnych.

Tabela 7.3. Wpływ czasu działania ultradźwięków o częstotliwości 35 kHz (100% mocy) w temp. 298 K i roztworu ługującego na ubytek masy i zawartość popiołu w węglu aktywnym WDex, wg [287]

Czas działania ultradźwięków, min	Ubytek masy, % wag.		Zawartość popiołu, % wag.	
	H ₂ O	0,10M HCl	H ₂ O	0,10M HCl
10	3,52	14,50	20,04	12,56
20	3,98	16,51	19,26	8,58
60	7,50	21,40	18,88	5,32
120	9,30	24,71	18,65	3,48
720	12,70	29,42	18,30	2,42

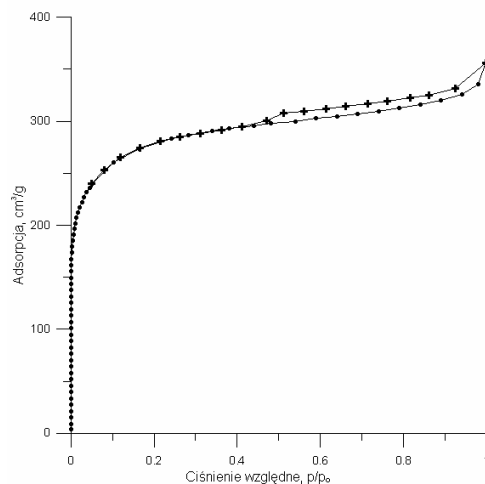
Dla węgla aktywnego poddanego działaniu ultradźwięków o częstotliwości 35 kHz przez 720 minut w środowisku wodnym wykonano izotermę sorpcji i desorpcji N₂ (rys. 7.2) i porównano ją z izotermą dla świeżego węgla aktywnego WDex (rys. 7.3). Analizowane krzywe mają identyczny przebieg, a obliczona na ich podstawie wielkość powierzchni właściwej obu węgla aktywnych, wynosząca odpowiednio 1000 m²/g i 1050 m²/g (tab. 7.1), jest porównywalna. Również wartość liczby jodowej, charakteryzującej zdolności sorpcyjne obu węgla aktywnych jest porównywalna. Wyniki te pośrednio świadczą o tym, że działanie ultradźwięków na węgiel aktywny w środowisku wodnym nie ma wpływu na ich strukturę porowatą.

W kolejnym etapie badań poddano węgiel aktywny WDex działaniu ultradźwięków w obecności czynnika ługującego, jakim był 0,10M HCl. Przedstawione w tabeli 7.3 dane wskazują na współdziałanie zarówno czynnika ługującego, jak i zjawiska kawitacji na proces odpopielania węgla aktywnego. W wyniku działania ultradźwięków na węgiel aktywny WDex w środowisku 0,10M HCl przez okres 60 min uzyskuje się węgiel aktywny o zawartości popiołu na poziomie 5,32% wag. Oznacza to odpopielenie węgla aktywnego o 75%. Takiego efektu nie uzyskuje się w przypadku odpopielania węgla aktywnego w klasycznej procedurze odpopielania prowadzonej drogą ogrzewania węgla w 0,1M HCl w temperaturze wrzenia roztworu. Natomiast ubytek matrycy węglowej pozostawał na tym samym poziomie (4,7%) co w środowisku wody destylowanej. Ubytek popiołu po 720 minutach działania ultradźwięków wynosił 89%, a ubytek masy samego węgla aktywnego wynoszący 9,4% był porównywalny z zaobserwowanym przy braku czynnika ługującego.

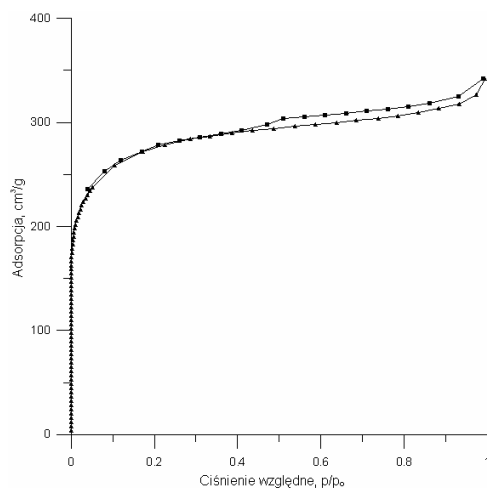
Wpływ działania ultradźwięków i czynnika ługującego na zestarzały katalizator KS-z

Na podstawie przesłanek wynikających z oceny wpływu działania ultradźwięków na węgiel aktywny WDex wykonano badania dla zestarzałego katalizatora chromowo-miedziowego. W badaniach poddano ocenie zmianę zawartości miedzi i chromu oraz ubytek masy i zmianę zawartości popiołu przy zmiennym czasie i mocy działania ultradźwięków w środowisku wodnym i 0,05M H₂SO₄.

Jak wynika z danych zaprezentowanych w tabeli 7.4, pod wpływem działania kawitacji na odpad, jakim jest zestarzały katalizator chromowo-miedziowy KS-z w środowisku wody destylowanej, następuje wylugowanie około 15% początkowej zawartości zarówno miedzi, jak i chromu. Jednocześnie pozostały po tym eksperymencie węgiel aktywny, chociaż wciąż zawiera związki miedzi i chromu, to poddany działaniu wody w temperaturze pokojowej nie wykazuje tendencji do uwalniania metali do roztworu.



Rys. 7.2. Izoterma sorpcji-desorpcji N₂ w temperaturze 77 K na węglu aktywnym WDex, wg [287]



Rys. 7.3. Izoterma sorpcji-desorpcji N₂ w temperaturze 77 K na węglu aktywnym WDex poddanym działaniu ultradźwięków o częstotliwości 35 kHz przez 720 minut, wg [287]

W kolejnym etapie badań poddano zestarzały katalizator chromowo-miedziowy KS-z działaniu ultradźwięków w obecności czynnika ługującego, jakim był 0,05M H₂SO₄. Oceniono zarówno wpływ czasu działania ultradźwięków, jak i stopnia wykorzystania mocy generatora ultradźwięków na skuteczność procesu ługowania i ubytek masy. Wyniki badań przedstawiono w tabelach 7.5 i 7.6.

Dane zaprezentowane w tabeli 7.5 wskazują, że wraz ze wzrostem mocy działania ultradźwięków, w tym samym czasie, obserwuje się znaczny ubytek masy katalizatora,

od 12,6% wag. przy wykorzystaniu 10% mocy generatora do 26% wag. przy pełnej mocy. Ubytkowi masy towarzyszy obniżenie zawartości popiołu z wartości początkowej w odpadzie wynoszącej 21,6% wag. do 5,29% wag. Na ten ubytek składa się zarówno wyługowanie związków miedzi i chromu oraz rozpuszczalnych w 0,05M H₂SO₄ składników popiołu, ale również matrycy węglowej. Ubytek samej matrycy węglowej był porównywalny z tym zaobserwowanym dla węgla aktywnego W Dex i wynosił od 1%, przy wykorzystaniu 10% mocy generatora ultradźwięków, do 9,7% przy pełnej mocy.

Tabela 7.4. Wpływ czasu działania ultradźwięków o częstotliwości 35 kHz (100% mocy) w temp. 298 K na proces ługowania związków miedzi i chromu z zestarzałego katalizatora KS-z w środowisku wodnym, wg [287]

Czas działania ultradźwięków, min	Stopień wyługowania Cu, %	Stopień wyługowania Cr, %
10	5,1	10,6
20	12,3	13,8
60	15,7	13,8
180	15,7	15,9

Tabela 7.5. Wpływ mocy działania ultradźwięków na ubytek masy i zawartość popiołu w zestarzałym katalizatorze KS-z w środowisku 0,05M H₂SO₄, temp. 298 K, t = 60 min, wg [287]

Stopień wykorzystania mocy generatora ultradźwięków, %	Ubytek masy, % wag.	Zawartość popiołu, % wag.
10	12,60	9,78
50	22,20	6,30
100	26,00	5,29

Istotnym czynnikiem decydującym o stopniu wyługowania zarówno metali, jak i popiołu obok właściwości czynnika ługującego jest czas działania ultradźwięków. Wskazują na to dane zaprezentowane w tabeli 7.6. Po pierwszych 10 minutach działania ultradźwięków na katalizator KS-z w wodzie destylowanej stwierdzono ubytek masy na poziomie 6,1% wag. Ponieważ ubytek popiołu w tym przypadku wynosił ok. 0,2% wag, a stopień wyługowania Cu zaledwie 5,1% początkowej jej zawartości w katalizatorze, zaobserwowana strata masy wskazuje na ubytek matrycy węglowej wynoszący ok. 5% wag. Jednocześnie ubytek ten jest największy w początkowym okresie działania ultradźwięków. Po 20 minutach działania tego czynnika ubytek masy węgla aktywnego wynosił 6,7% wag., a po 60 minutach wzrósł zaledwie do 8% wag. przy praktycznie niezmienną zawartość popiołu i stopniu wyługowania metali na poziomie 15% w stosunku do ich początkowej zawartości.

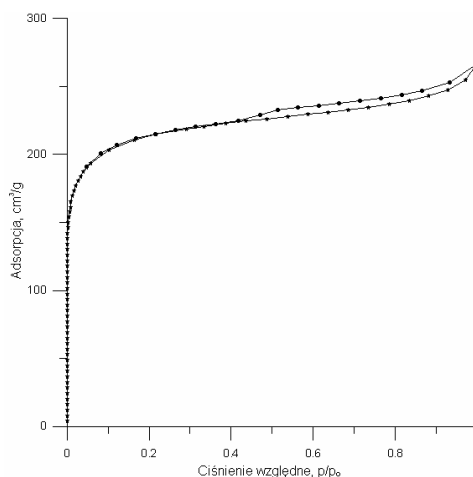
Podobny efekt zaobserwowano w przypadku wydłużającego się czasu działania ultradźwięków na zestarzały katalizator KS-z w środowisku 0,05M H₂SO₄. Po 10 mi-

nutach działania ultradźwięków w środowisku czynnika ługującego ubytek masy katalizatora wynosi 14,7%, a zawartość popiołu spada z początkowej wynoszącej 21,6% do wartości 11,95% wag. Wydłużenie czasu działania ultradźwięków do 60 minut w tym środowisku wpływa przede wszystkim na stopień wyługowania metali, co obrazują dane z tabeli 7.5 i 7.6 oraz na obniżenie zawartości popiołu aż do wartości 5,29% wag. Wyniki te wskazują, że w podanych warunkach ubytek samej matrycy węglowej kształtował się od 4% po 10 minutach działania ultradźwięków do ok. 9% wag. po 60 minutach.

Tabela 7.6. Wpływ czasu działania ultradźwięków o częstotliwości 35 kHz (100% mocy) w temp. 298 K i roztworu ługującego na ubytek masy i zawartość popiołu w zestarzałym katalizatorze KS-z, wg [287]

Czas działania ultradźwięków, min	Ubytek masy, % wag.		Zawartość popiołu, % wag.	
	H ₂ O	0,05M H ₂ SO ₄	H ₂ O	0,05M H ₂ SO ₄
10	6,10	14,71	21,43	11,95
20	6,70	22,20	21,45	7,35
60	8,00	24,31	21,47	5,29

Dla węgla aktywnego odzyskanego w procesie ługowania zestarzałego katalizatora KS-z roztworem 0,05M H₂SO₄ pod wpływem ultradźwięków 35 kHz w temp. 298 K w czasie 60 minut wykonano izotermę niskotemperaturowej sorpcji i desorpcji N₂ (rys. 7.4). Wyznaczona wartość powierzchni właściwej wynosi 750 m²/g. Oznaczona dla tego węgla aktywnego liczba jodowa wynosząca 820 mg/g, wskazuje na wysoką zdolność sorpcyjną i sugeruje możliwość wykorzystania jako sorbentu.



Rys. 7.4. Izoterma sorpcji-desorpcji N₂ w temperaturze 77 K na węglu aktywnym odzyskanym z zestarzałego katalizatora KS-z w procesie ługowania 0,05M H₂SO₄ w temp. 298 K przy udziale ultradźwięków o częstotliwości 35 kHz w czasie 60 min, wg [287]

Wpływ warunków ługowania Cu na odzysk tego metalu w procesie elektrolizy

W kolejnym etapie badań przeanalizowano wpływ warunków ługowania fazy aktywnej z powierzchni katalizatora KS-z na wydajność procesu elektrolizy miedzi z uzyskanego roztworu. W tym celu przeprowadzono proces elektrolizy miedzi bezpośrednio z roztworu 0,05M H₂SO₄ (w temperaturze 298 K), w którym znajdował się zestarzały katalizator KS-z (pkt 1 w tabeli 7.7). W tych warunkach na katodzie wydzielono 81,9% Cu przy całkowitym stopniu wyługowania tego metalu wynoszącym 82%. Z uwagi na to, że efektywność ługowania w zadanych warunkach nie była zadowalająca włączono dodatkowy czynnik jakim były ultradźwięki. Przy czym w początkowym etapie obniżono stężenie kwasu siarkowego(VI). Elektrolizie poddano roztwór powstały w wyniku ługowania zestarzałego katalizatora KS-z roztworem 0,005M H₂SO₄ przy udziale ultradźwięków w czasie 30 min (pkt 2 tabela 7.7). Niestety, w tych warunkach udało się wyługować zaledwie 37,3% Cu i 12,6% Cr. Również proces elektrolizy tego roztworu przebiegał z niską wydajnością. Z tego też względu w dalszych badaniach zastosowano jako roztwór ługujący 0,05M H₂SO₄. Proces ługowania prowadzono w temp. 298 K przy współudziale ultradźwięków poczynając od wykorzystania 10% mocy generatora. W tych warunkach wyługowane zostało zaledwie 70,2% Cu obecnej w katalizatorze KS-z, z czego 69,7% wydzielono w postaci metalicznej na katodzie (pkt 3 tabela 7.7). Natomiast przy wykorzystaniu 50% mocy generatora ultradźwięków w zadanych warunkach ługowania z katalizatora KS-z usunięto 98,82% Cu, z czego 98,7% wydzielono z roztworu (pkt 4 tabela 7.7). Podobny rezultat zaobserwowano wykorzystując na etapie ługowania pełną moc działania ultradźwięków, gdzie stopień wyługowania i odzyskiwania Cu wyniósł powyżej 98% (pkt 5 tabela 7.7). W obu przypadkach w zregenerowanym węglu aktywnym pozostały śladowe ilości Cu. Zaobserwowany efekt ługowania jest zdecydowanie wyższy od wyniku uzyskanego bez udziału ultradźwięków, co potwierdza podany przez Ley i Low [290] fakt, że wytwarzane przez ultradźwięki akustyczne wirowe mikrostrumienie w obrębie ciał stałych, jak i na granicy faz ciało stałe/ciecz, przyspieszają transport masy i prowadzą do wzrostu intensywności procesu desorpcji, co w sposób oczywisty poprawia w dalszym etapie wydajność procesu elektrolizy.

Podjęte próby skrócenia czasu procesu ługowania zestarzałego katalizatora chromowo-miedziowego 0,05M roztworem H₂SO₄ w obecności ultradźwięków o częstotliwości 35 kHz do 10 lub 20 min (pkt 6 i 7 tabela 7.7) okazały się nieudane. Stopień wyługowania Cu wyniósł odpowiedni 57,5% i 85,1%, a na katodzie wydzielono 56,7% i 84,0% początkowej zawartości Cu w roztworze elektrolitu, co było wynikiem niezadowalającym.

Tabela 7.7. Zestawienie wyników efektu ługowania miedzi i chromu z zestarzonego katalizatora KS-z pomocą roztworu H₂SO₄ przy wykorzystaniu ultradźwięków i procesu elektrolizy, wg [291]

Lp.	Warunki ługowania	Cu wydzielona w procesie elektrolizy, %	Cu(II) w roztworze po elektrolizie, %	Całkowity stopień wyługowania Cu z kat. KS-z, %	Całkowity stopień wyługowania Cr z kat. KS-z, %	Sumaryczny ubytek masy próbki, % wag.	Zawartość popiołu w zregenerowanym węglu aktywnym, % wag.
1.	0,05M H ₂ SO ₄ , 298K, 15 min	81,9	0,11	82,0	52,1	1,80	19,8
2.	0,005M H ₂ SO ₄ , 35 kHz 100% mocy generatora, 298K, 30 min	26,2	11,10	37,3	12,6	10,82	17,06
3.	0,05M H ₂ SO ₄ , 35 kHz, 10% mocy generatora, 298K, 60 min	69,7	0,50	70,2	39,4	12,60	9,78
4.	0,05M H ₂ SO ₄ , 35 kHz, 50% mocy generatora, 298K, 60 min	98,7	0,12	98,82	73,5	26,00	6,30
5.	0,05M H ₂ SO ₄ , 35 kHz, 100% mocy generatora, 298K, 60 min	98,3	0,60	98,9	78,3	22,20	5,29
6.	0,05M H ₂ SO ₄ , 35 kHz, 100% mocy generatora, 298K, 10 min	56,7	0,79	57,5	58,5	14,71	11,95
7.	0,05M H ₂ SO ₄ , 35 kHz, 100% mocy generatora, 298K, 20 min	83,98	1,12	85,1	65,4	18,81	7,35
8.	0,05M H ₂ SO ₄ , 35 kHz, 10% mocy generatora, 323K, 60 min	65,2	0,12	65,32	60,1	16,30	9,39
9.	0,05M H ₂ SO ₄ , 35 kHz, 50% mocy generatora, 323K, 60 min	95,7	0,63	96,3	76,2	19,10	5,89
10.	0,05M H ₂ SO ₄ , 35 kHz, 100% mocy generatora, 323K, 60 min	92,7	0,60	93,3	77,2	20,10	5,42

Ponieważ destrukcja węgla aktywnego w polu ultradźwięków jest nie do zaakceptowania z punktu widzenia procesu regeneracji węgla, konieczne było zredukowanie efektu kawitacji. Jedną z możliwości zmniejszenia intensywności kawitacji jest zwiększenie częstotliwości ultradźwięków. Jednak jak wykazano w pracy Rege i Yanga [286], chociaż zmniejsza się destrukcja materiału węglowego, to jednocześnie efekt desorpcji zaadsorbowanych substancji jest niższy. Dlatego też w prezentowanej pracy jako czynnik z jednej strony osłabiający kawitację, a jednocześnie zapewniający wysoką skuteczność ługowania metali z katalizatora KS-z, zastosowano wzrost temperatury.

Uzyskane wyniki zaprezentowane w tabeli 7.7 (pkt 8-10 tabela 7.7) wskazują, że niezależnie od stopnia wykorzystania mocy generatora ultradźwięków wzrost temperatury roztworu ługującego nie wpływa na poprawę efektu ługowania Cu z katalizatora KS-z. Wręcz przeciwnie, uzyskany w temp. 323 K wynik ługowania od 65% Cu praktycznie w całości wydzielonej na elektrodzie przy wykorzystaniu 10% mocy generatora ultradźwięków do 93,3-96,3% Cu przy pełnej mocy, jest niższy o 3-5% od uzyskanego w temp. 298 K. Tym samym również ilość miedzi wydzielona z roztworu w procesie elektrolizy jest również niższa i wynosi 92,7-95,7% początkowej zawartości Cu w roztworze, ale jest zdecydowanie wyższa niż w przypadku realizacji elektrolizy miedzi bezpośrednio z katalizatora w temp. 298 K i bez stosowania ultradźwięków. Zaobserwowany efekt można wyjaśnić tym, że wraz ze wzrostem temperatury roztworu zmienia się zarówno lepkość, jak i napięcie powierzchniowe cieczy, a także ma miejsce wzrost ciśnienia gazów. Oznacza to, że z jednej strony pęcherzyki kawitacyjne łatwiej się tworzą, ale równocześnie „pękają z mniejszą siłą”, co osłabia efekt ich działania. Niemniej jednak w badanym przypadku obserwuje się wciąż wysoki ubytek masy matrycy węglowej przy obniżonym efekcie wydajności ługowania. To wskazuje, że w przypadku wykorzystania ultradźwięków wzrost temperatury układu nie prowadzi do poprawy efektu usuwania miedzi i regeneracji węgla aktywnego z zestarzałego katalizatora KS-z.

Równoległe z oceną skuteczności usuwania miedzi z zestarzałego katalizatora KS-z prowadzono ocenę wydajności ługowania chromu. Wyniki badań podane w tabeli 7.7 wskazują, że w zadanych warunkach wydajność procesu ługowania chromu jest niższa niż zaobserwowana dla związków miedzi. Najwyższy stopień wyługowania Cr, wynoszący 78,3% początkowej jego zawartości, osiągnięto w przypadku realizacji procesu w środowisku 0,05M H₂SO₄ w temp. 298 K przy wykorzystaniu pełnej mocy ultradźwięków o częstotliwości 35 kHz w czasie 60 minut (pkt 5 tabela 7.7). Uzyskany stopień usunięcia związków chromu jest porównywalny z wynikiem osiągniętym w przypadku wielokrotnego ługowania roztworem kwasu HNO₃ w temperaturze wrzenia (tab. 6.3). Świadczy to o tym, że związki chromu są bardzo silnie związane z powierzchnią węgla aktywnego i bez zniszczenia matrycy węglowej nie można ich usunąć. Jednocześnie wynik ten wskazuje, że związki chromu obecne w zregenerowanym węglu aktywnym nie

powinny stanowić zagrożenia w przypadku jego ponownego wykorzystania jako sorbentu.

Podsumowując przeprowadzone badania, można stwierdzić, że węgiel aktywny poddany działaniu fal o częstotliwości 35 kHz ulega niszczącemu działaniu pęcherzyków kawitacyjnych, co prowadzi do znacznego ubytku masy. Ubytek ten zależy od czasu działania ultradźwięków, ich mocy oraz środowiska. Nie stwierdzono natomiast wpływu działania ultradźwięków na strukturę porowatą węgla aktywnego. Równocześnie stwierdzono korzystny wpływ ultradźwięków na wydajność procesu ługowania metali z powierzchni węgla aktywnych.

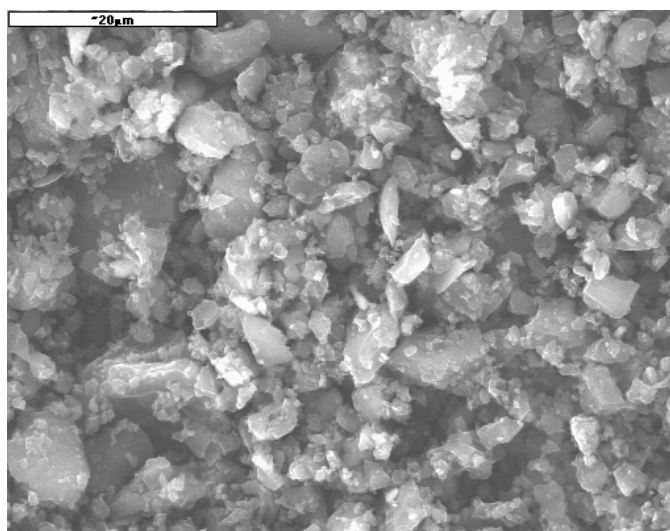
Z punktu widzenia wydajności regeneracji węgla aktywnego z zestarzałego katalizatora Cu-Cr-Ag uzyskane wyniki są satysfakcjonujące. W środowisku 0,05M H_2SO_4 w temp. 298 K przy wykorzystaniu pełnej mocy ultradźwięków o częstotliwości 35 kHz w czasie 60 minut można z powodzeniem usunąć 98% związków miedzi i 78% związków chromu. Efekt ten jest porównywalny z wynikami uzyskanymi w trakcie wielokrotnego ługowania 6M roztworem HNO_3 w temperaturze wrzenia. To wskazuje na korzystny, pomimo znacznej straty masy, wpływ ultradźwięków na efekt ługowania, a tym samym na regenerację analizowanego węgla aktywnego. Zaproponowane warunki ługowania z udziałem ultradźwięków są wystarczające, aby usunąć metale na tyle skutecznie, że można rozważyć ponowne wykorzystanie zregenerowanego węgla aktywnego, a równocześnie zapewniają możliwość odzyskiwania miedzi w procesie elektrolizy.

8. Zastosowanie ekstrakcji płynami w stanie nadkrytycznym do regeneracji węgla aktywnego ze zużytego katalizatora węgiel aktywny-octan cynku

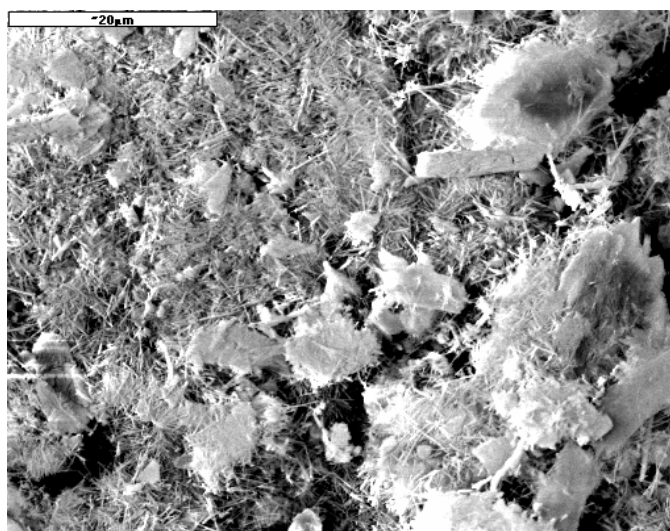
W dotychczasowych pracach nad zastosowaniem ekstrakcji płynami w stanie nadkrytycznym do regeneracji zużytych węgla aktywnych nie prowadzono badań nad wykorzystaniem tej metody do odzyskiwania nośników węglowych ze zużytych katalizatorów węgiel aktywny-metale ciężkie, których przykładem może być rozważany w niniejszej pracy katalizator węgiel aktywny-octan cynku, wykorzystywany w syntezie octanu winylu K_{OW-W} . Jak przedstawiono w rozdziale 6.2, w zużytym katalizatorze $K_{OW-W_{ztech}}$ zalegające na powierzchni nośnika węglowego uboczne produkty syntezy octanu winylu są przeszkodą w regeneracji nośnika węglowego drogą ługowania roztworami kwasów. Na podstawie danych literaturowych prezentowanych w rozdziale 3.5, można wnioskować, że procesem zapewniającym skutecznie usunięcie substancji organicznych z powierzchni zużytego katalizatora może być ekstrakcja płynami w stanie nadkrytycznym. Usunięcie związków organicznych powinno stworzyć korzystniejsze warunki dla przeprowadzonego, w drugiej kolejności, procesu ługowania związków cynku i doprowadzić do pełnej regeneracji węgla aktywnego. Wobec powyższego przeprowadzono badania własne [261], poddając zużyty katalizator syntezy octanu winylu $K_{OW-W_{ztech}}$ (oraz dla porównania świeży katalizator K_{OW-W}) ekstrakcji płynami w stanie nadkrytycznym. Jako pierwszy ekstrahent wybrano ditlenek węgla z uwagi na jego szczególne właściwości w stanie nadkrytycznym, jak również prostotę realizacji procesu ekstrakcji i najniższe koszty. Warunki procesu ekstrakcji podano w tabeli 5.3.

Jak wynika z rysunku 8.1-8.5 oraz tabeli 8.1, ekstrakcja płynami w stanie nadkrytycznym w istotny sposób wpływa zarówno na strukturę związków cynku na powierzchni węgla aktywnego, jak i ich ilość. W świeżym katalizatorze K_{OW-W} (rys. 8.1) faza aktywna stanowi 31-38% wag., a sól ta występuje w postaci grubokryształicznych skupisk pokrywających powierzchnię nośnika węglowego. Na skutek działania CO_2 w stanie nadkrytycznym struktura krystaliczna octanu cynku ulega zmianie. Jak wynika z obrazu powierzchni przedstawionego na rysunku 8.2, proces obok skupisk grubokryształicznych pojawiły się struktury drobnokryształiczne przypominające „igielki”. Zaobserwowany efekt można wyjaśnić tym, że w warunkach ekstrakcji część octanu cynku rozpuściła się w obecnej w układzie wodzie (katalizatory przed ekstrakcją nie były suszone do stałej masy), a po odparowaniu rozpuszczalnika sól wykryształizowała w innych warunkach. Równocześnie analiza składu katalizatora po ekstrakcji $K_{OW-W/SFE}$, przedstawiona w tabeli 8.1, wykazała, że w katalizatorze świeżym, jak i świeżym poddanym ekstrakcji nadkrytycznej zawartość

soli była porównywalna i wynosiła ok. 38% wag. Oznacza to, że w przypadku świeżego katalizatora syntezy octanu winylu nie zachodzi ekstrakcja octanu cynku z jego powierzchni na skutek działania CO₂ w stanie nadkrytycznym.



Rys. 8.1. Obraz powierzchni katalizatora K_{ow}-W (x 2000), wg [261]



Rys. 8.2. Obraz powierzchni świeżego katalizatora syntezy octanu winylu poddanego ekstrakcji CO₂ w stanie nadkrytycznym K_{ow}-W/SFE (x 2000), wg [261]

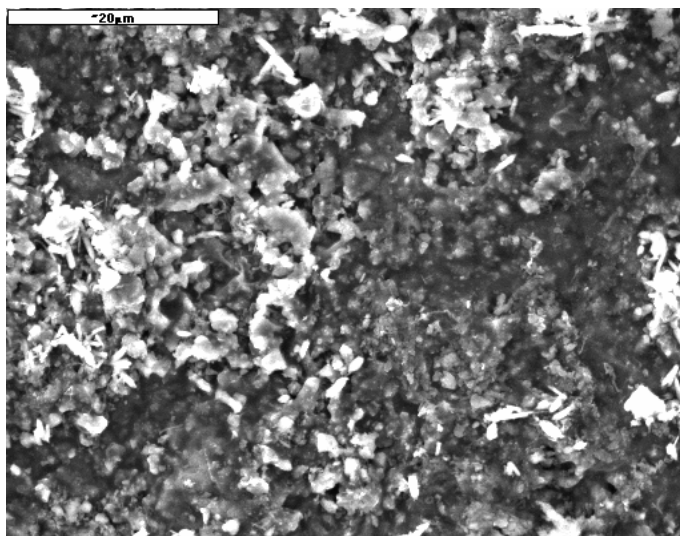
Tabela 8.1. Zawartość cynku wyrażona jako octan cynku w badanych katalizatorach poddanych ekstrakcji CO₂ w stanie nadkrytycznym K_{OW}-W/SFE, CO₂ modyfikowanym etanolem K_{OW}-W_{ztech}/SFE_{Et}, w zregenerowanych węglach aktywnych K_{OW}-W_{ztech}/SFE/HCl/WA i K_{OW}-W_{ztech}/SFE_{Et}/HCl/WA oraz w ekstraktach, wg [261]

Próbka	Zawartość octanu cynku*, % wag.	
	Według analizy pierwiastkowej wykonanej w mikroskopie skaningowym	Oznaczone metodą analizy kompleksometrycznej lub elektrochemicznej
K _{OW} -W	38,94	37,20
K _{OW} -W _{ztech}	21,33	21,42
K _{OW} -W/SFE	37,20	38,10
K _{OW} -W _{ztech} /SFE	6,90	6,34
K _{OW} -W _{ztech} /SFE/HCl/WA	0,20	nw
Ekstrakt zebrany po procesie K _{OW} -W _{ztech} /SFE	–	14,70
K _{OW} -W/SFE _{Et}	35,30	35,81
K _{OW} -W _{ztech} /SFE _{Et}		7,40
Ekstrakt zebrany po procesie K _{OW} -W/SFE _{Et}	–	1,84
Ekstrakt zebrany po procesie K _{OW} -W _{ztech} /SFE _{Et}	–	13,21
K _{OW} -W _{ztech} /SFE _{Et} /HCl/WA	0,23	nw

Obraz powierzchni zużytego katalizatora K_{OW}-W_{ztech} poddanego ekstrakcji CO₂ w stanie nadkrytycznym (K_{OW}-W_{ztech}/SFE), przedstawiony na rysunku 8.3, wskazuje, że w wyniku tego procesu znaczna część powierzchni węgla aktywnego została odsłonięta. Oznacza to, że w procesie ekstrakcji nastąpiło nie tylko usunięcie depozytu organicznego, ale również części fazy aktywnej, co potwierdziła analiza składu. Jak podano w tabeli 8.1, zawartość cynku w katalizatorze zużyтым po ekstrakcji K_{OW}-W_{ztech}/SFE w przeliczeniu na octan cynku stanowi ok. 6% wag., natomiast reszta metalu została zidentyfikowana w zebranych ekstraktach.

Zaobserwowany w prezentowanych badaniach efekt ekstrakcji przy użyciu CO₂ w stanie nadkrytycznym, świadczący o usunięciu z powierzchni katalizatora K_{OW}-W_{ztech} metalu, jest nową jakością dotychczas nie opisaną w literaturze. Analiza właściwości CO₂ w stanie nadkrytycznym wskazuje, że jest zbyt słabo polarnym medium, aby mógł pełnić funkcję ekstrahenta metali. Potwierdzeniem tego jest również zaobserwowany w pracy brak efektu oddziaływania nadkrytycznego CO₂ z octanem cynku w katalizatorze świeżym K_{OW}-W. Zatem zaobserwowany efekt usunięcia metalu ze zużytego katalizatora należy łączyć z obecnością substancji organicznych, będących produktami ubocznymi reakcji syntezy, a jednocześnie odpowiedzialnymi za dezaktywację tego katalizatora.

W zużytym katalizatorze reakcji syntezy octanu winylu cynk może występować na powierzchni węgla aktywnego w postaci różnych związków chemicznych. Jest to efekt reakcji chemicznych octanu cynku w warunkach procesu technologicznego. W świeżym katalizatorze octan cynku występuje w postaci soli uwodnionej. W trakcie procesu syntezy octanu winylu, w temperaturze 453-503 K oraz w wyniku lokalnych przegrzań (503-1023 K), obserwuje się ubytek wody krystalizacyjnej, a następnie octan cynku ulega rozkładowi do tlenku cynku, który w temperaturze powyżej 853 K ulega redukcji do metalicznego cynku. Równocześnie z przemianami soli aktywnej na powierzchni katalizatora osadzają się produkty uboczne reakcji, wśród których znajdują się takie związki, jak: kwas octowy, aceton, octan etylu, pewne ilości octanu winylu, aldehyd octowy, aldehyd krotonowy, aldehyd propionowy, dioctan etylidenu i produkty polimeryzacji i polikondensacji tych związków [248]. W złożoności układu związki organiczne/produkty przemiany fazy aktywnej, jaki tworzy się na powierzchni zużytego, zdezaktywowanego katalizatora, należy upatrywać wyjaśnienia usunięcia znacznych ilości cynku razem z masą organiczną w trakcie ekstrakcji nadkrytycznej.

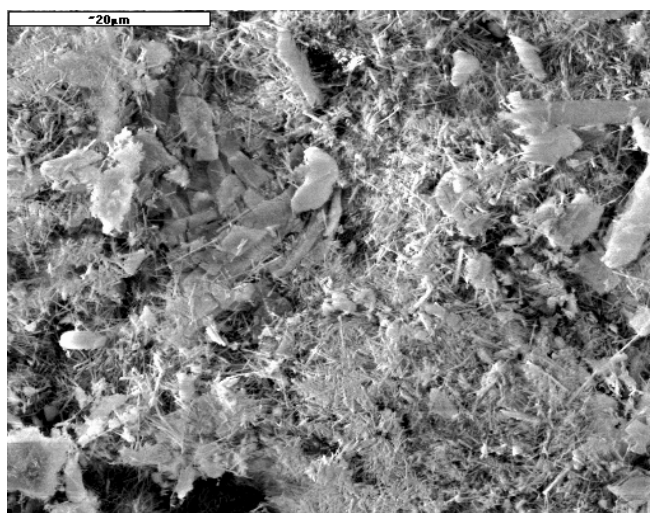


Rys. 8.3. Obraz powierzchni zużytego katalizatora syntezy octanu winylu poddanego ekstrakcji CO₂ w stanie nadkrytycznym $K_{OW}-W_{ztech}/SFE$ (x 2000), wg [261]

Opierając się na pracach Zacharia i in [191], Wanga [193] oraz Smarta [194], można wnioskować, że obecne na powierzchni zużytego katalizatora i uwalniane w procesie ekstrakcji nadkrytycznym CO₂ substancje organiczne (głównie o charakterze polarnym) spełniły w warunkach procesu rolę modyfikatora CO₂ i ułatwiły równoczesną desorpcję związków cynku. Dla potwierdzenia zaobserwowanego

efektu przeprowadzono ekstrakcję świeżego katalizatora K_{OW-W} oraz zużytego $K_{OW-W_{ztech}}$ za pomocą CO_2 w stanie nadkrytycznym zmodyfikowanym etanolem jako czynnikiem polarnym.

Obraz powierzchni świeżego katalizatora syntezy octanu winylu poddanego ekstrakcji CO_2 w stanie nadkrytycznym modyfikowanym etanolem $K_{OW-W/SFE_{Et}}$ przedstawiono na rysunku 8.4. Jak wynika z tego rysunku, obraz struktury octanu cynku na powierzchni węgla aktywnego po ekstrakcji czystym CO_2 w stanie nadkrytycznym oraz modyfikowanym etanolem jest bardzo podobny. Widać zarówno struktury grubokrystaliczne, jak i charakterystyczne drobnokrystaliczne „igielki”. Natomiast analiza zawartości fazy aktywnej na powierzchni katalizatora $K_{OW-W/SFE_{Et}}$ wykazała, że zawartość octanu cynku w tym katalizatorze wynosi 35,30% wag., co oznacza, że ubyło ok. 3,60% fazy aktywnej. Równocześnie w ekstrakcie zebranym po procesie stwierdzono obecność cynku w ilości odpowiadającej ubytkowi fazy aktywnej. Potwierdza to wcześniejszy wniosek, że modyfikacja CO_2 czynnikiem polarnym sprzyja desorpcji związków cynku.

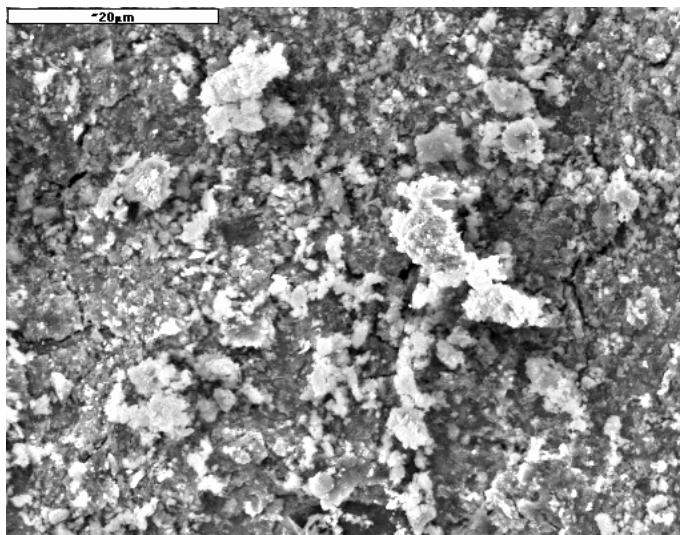


Rys. 8.4. Obraz powierzchni świeżego katalizatora syntezy octanu winylu poddanego ekstrakcji CO_2 w stanie nadkrytycznym modyfikowanym etanolem $K_{OW-W/SFE_{Et}}$ (x 2000), wg [261]

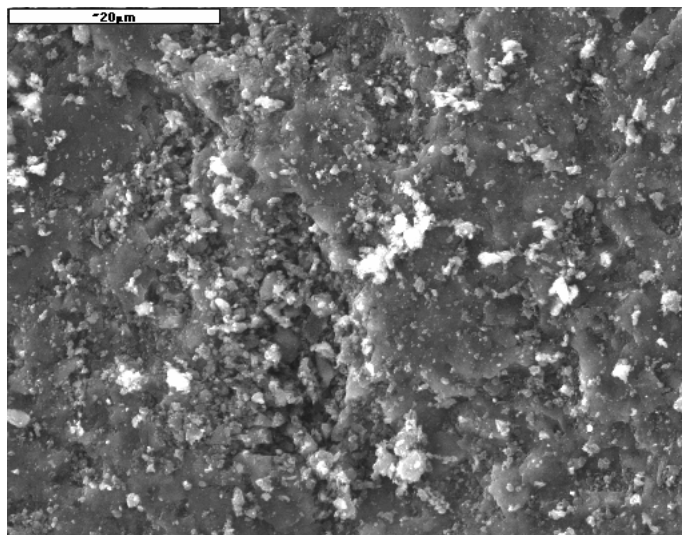
W kolejnym etapie badań poddano ekstrakcji CO_2 w stanie nadkrytycznym modyfikowanym etanolem zużyty katalizator $K_{OW-W_{ztech}}$. Przypuszczano, że dodatek czynnika polarnego do CO_2 powinien zwiększyć efektywność procesu ekstrakcji, w tym również sprzyjać usuwaniu związków cynku. Niestety, ani obraz powierzchni katalizatora po ekstrakcji $K_{OW-W_{ztech}/SFE_{Et}}$, przedstawiony na rysunku 8.5, ani analiza zawartości cynku w tym katalizatorze, ani w ekstrakcie zebranym po procesie nie potwierdziły tego przypuszczenia. Obraz powierzchni katalizatora $K_{OW-W_{ztech}/SFE_{Et}}$

był praktycznie identyczny jak katalizatora $K_{OW-W_{ztech}/SFE}$ (rys. 8.3), a co więcej zawartość octanu cynku po tej ekstrakcji była nawet nieznacznie wyższa. Wyniki te potwierdziły, że wraz z usuwanymi substancjami organicznymi desorpcji ulegają również związki cynku. Jednocześnie wyniki te wskazują, że obecność etanolu w strumieniu nadkrytycznego CO_2 , wobec ilości uwalnianych związków polarnych, nie ma, w tym przypadku, istotnego wpływu na przebieg procesu ekstrakcji.

W kolejnym kroku, w celu pełnej regeneracji węgla aktywnego będącego nośnikiem katalizatora syntezy octanu winylu, katalizatory po ekstrakcji nadkrytycznej $K_{OW-W_{ztech}/SFE}$ oraz $K_{OW-W_{ztech}/SFE_{Et}}$ poddano procesowi ługowania za pomocą roztworu kwasu solnego. Procedura ta pozwoliła na praktycznie całkowite usunięcie metalu z nośnika węglowego. Zawartość cynku w zregenerowanym węglu aktywnym nie przekracza 0,20% wag. (tab. 8.1). Wynik ten potwierdza obraz powierzchni zregenerowanego węgla aktywnego $K_{OW-W_{ztech}/SFE/HCl/WA}$, przedstawiony na rysunku 8.6. Na obrazie tym widoczna jest całkowicie odsłonięta powierzchnia węgla aktywnego. Duża powierzchnia właściwa zregenerowanego węgla aktywnego ($980 \text{ m}^2/\text{g}$) oraz adsorpcja jodu na poziomie 720 mg/g wskazują, że węgiel ten może być ponownie wykorzystany jako sorbent. Należy podkreślić, że węgle pełniące pierwotnie rolę nośników katalizatorów przemysłowej syntezy organicznej, charakteryzują się dużą odpornością na ścieranie ($88,8\%$ [41]), i nie ulega ona zmianie w efekcie ekstrakcji nadkrytycznej.



Rys. 8.5. Obraz powierzchni zużytego katalizatora syntezy octanu winylu poddanego ekstrakcji CO_2 w stanie nadkrytycznym modyfikowanym etanolem $K_{OW-W_{ztech}/SFE_{Et}}$ (x 2000), wg [261]



Rys. 8.6. Obraz powierzchni zużytego katalizatora syntezy octanu winylu poddanego ekstrakcji CO₂ w stanie nadkrytycznym, a następnie ługowanego roztworem HCl K_{OW}-W_{ztech}/SFE/HCl/WA (x 2000), wg [261]

Przeprowadzone badania oceny przydatności ekstrakcji płynami w stanie nadkrytycznym do regeneracji węgla aktywnego ze zużytego katalizatora octan cynku-węgiel aktywny wykazały, że zastosowana procedura pozwala na skuteczne usunięcie z powierzchni katalizatora substancji organicznych. Równocześnie wykazano, że usuwane związki organiczne, głównie o budowie polarnej, na tyle silnie modyfikują CO₂ w stanie nadkrytycznym, że wraz z nimi z powierzchni katalizatora usunięte zostają związki cynku. Jest to ważna informacja, ponieważ wcześniejsze doniesienia literaturowe wskazywały, że ekstrakcja metali z matryc stałych z użyciem CO₂ w stanie nadkrytycznym wymaga wprowadzenia modyfikatora. W analizowanym przypadku rolę tę spełniły usuwane z powierzchni substancje organiczne. Zastosowanie, jako następnego etapu regeneracji węgla aktywnego, ługowania roztworem kwasu umożliwiło całkowite usunięcie resztek fazy aktywnej z powierzchni zużytego katalizatora syntezy octanu winylu.

9. Zastosowanie ekstrakcji płynami w stanie nadkrytycznym do regeneracji zużytego katalizatora Pd-węgiel aktywny

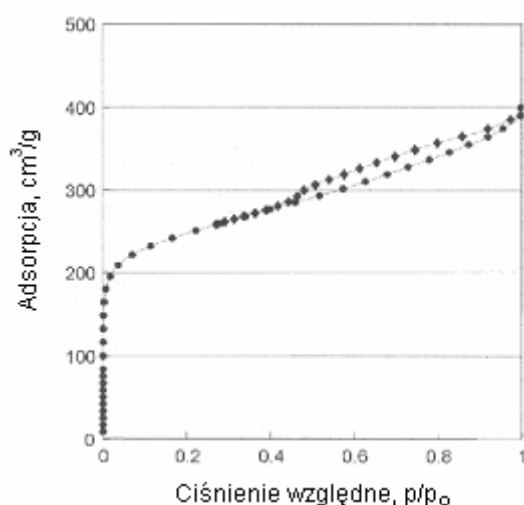
Specyficzną grupą odpadów zawierających w swoim składzie węgiel aktywny są zużyte katalizatory węgiel aktywny-metal szlachetny, głównie Pd, Pt, Ru, Rh, wykorzystywane w reakcjach rozkładu, redukcji i utlenienia związków organicznych. Ze względu na to, że katalizatory te otrzymywane są na bazie pyłowego węgla aktywnego zasadniczo nie przewiduje się regeneracji samego węgla aktywnego, można natomiast rozważyć regenerację katalizatora lub odzyskiwanie metalu. Ten kierunek postępowania ze zużytymi katalizatorami zawierającymi metale szlachetne wydaje się jak najbardziej wskazany, głównie ze względu na ich wysokie ceny. W ramach badań własnych [291-293] przeanalizowano możliwość regeneracji zużytego katalizatora węgiel aktywny-pallad (SC).

Z badań Krishnankutty [294, 295] wynika, że jedną z przyczyn dezaktywacji katalizatora jest częściowe lub całkowite pokrycie palladu osadzonego na powierzchni nośnika węglowego węglem pochodzącym z powierzchniowej dekompozycji węglowodorów biorących udział w reakcji i/lub węglem z nośnika węglowego oraz wbudowywaniem się tego węgla w luki sieci krystalicznej palladu (stała sieci krystalicznej węgla wynosi 0,3992 nm, a stała sieci palladu 0,3890 nm [296]). Jednocześnie proces wiązania węgla na powierzchni i w sieci palladu jest odwracalny, co oznacza, że możliwa jest regeneracja katalizatora, a jedną z dróg regeneracji jest usuwanie amorficznego węgla poprzez reakcję tlenem w 573 K, a następnie redukcję wodorem. Mając jednak na uwadze fakt, że na powierzchni zużytego katalizatora SC znajdują się liczne substancje organiczne zaproponowano jako metodę regeneracji ekstrakcję płynami w stanie nadkrytycznym. Wybór tej metody podyktowany był wysoką skutecznością usuwania substancji organicznych z powierzchni zużytego katalizatora syntezy octanu winylu [261]. W celu odtworzenia pierwotnej formy chemicznej palladu na powierzchni zregenerowanego katalizatora poddano go wygrzewaniu w atmosferze wodoru, tak jak ma to miejsce na etapie preparatyki tego katalizatora.

W pierwszym etapie badań nad regeneracją zużytego katalizatora węgiel aktywny-Pd (SC) określono strukturę porowatą tego katalizatora, która ma istotne znaczenie z uwagi na wybraną metodę regeneracji. Przedstawiona na rysunku 9.1 izoterma dla katalizatora Pd/AC wskazuje „langmuirowski” przebieg o rosnącej adsorpcji w zakresie niskich ciśnień. Fakt obecności dość szerokiej pętli histerezy świadczy o rozwiniętej strukturze mezoporowatej. Powierzchnia właściwa katalizatora Pd/AC S_{BET} wynosi 870 m²/g, zaś powierzchnia mezoporów S_{mezo} 220 m²/g (tab. 9.1). W strukturze mikroporowatej dominujący jest udział mikroporów o promieniach

w zakresie 0,5-1,0 nm (rys. 9.2). Taka struktura porowata sugeruje, że faza aktywna katalizatora, jaką jest rozproszony pallad, zasadniczo zalega w mezoporach.

Jako ekstrahent, w pierwszej fazie badań, zastosowano niczym nie modyfikowany ditlenek węgla. Podyktowane to było zarówno niskimi kosztami procesu oraz tym, że w przypadku pozytywnej regeneracji otrzymany po ekstrakcji katalizator nie musiałby być dodatkowo oczyszczany. Ze strumienia CO₂ po redukcji ciśnienia zebrano ciekłe produkty reakcji. W badaniach nie podjęto jednak próby identyfikacji tych substancji ze względu na to, że analiza składu byłaby trudnym i kosztownym procesem, a w badaniach istotny był sam fakt ich usunięcia.



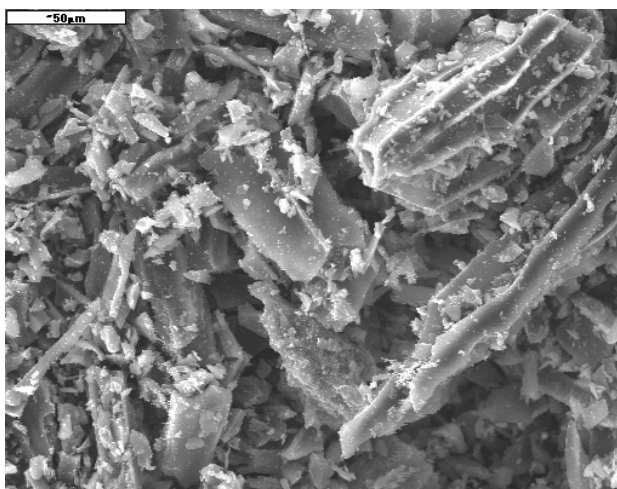
Rys. 9.1. Izoterma sorpcji i desorpcji N₂ na katalizatorze Pd/AC w temp. 77,5 K, wg [291]

Tabela 9.1. Parametry struktury porowatej świeżego handlowego katalizatora Pd/AC, wg [291]

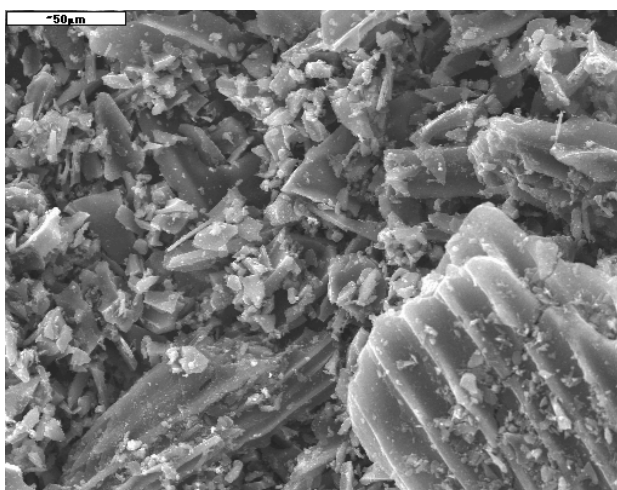
W₀, cm³/g	E₀, kJ/mol	S_{BET}, m²/g	S_{mezo}, m²/g
0,357	19,8	865	221

Zregenerowany w procesie ekstrakcji CO₂ w stanie nadkrytycznym katalizator, oznaczony symbolem SC/SFE/C, zastosowano w reakcji redukcji oktanoilobenzenu wodorem. Aktywność zregenerowanego katalizatora SC/SFE/C w tej reakcji okazała się znacznie niższa niż katalizatora handlowego Pd/AC i nie przekracza 40% jego skuteczności (tab. 9.2). Wynik ten oznaczał, że zużyty katalizator SC poddany ekstrakcji CO₂ w stanie nadkrytycznym nie zregenerował się w stopniu zadowalającym. Niemniej jednak tak niska aktywność zregenerowanego katalizatora sugerowała, że zablokowanie czynnej powierzchni katalizatora przez produkty uboczne reakcji nie jest jedynym powodem utraty zdolności katalitycznych tego

układu. Szukając wyjaśnienia przyczyn niskich zdolności katalitycznych zregenerowanego katalizatora wykonano zdjęcia powierzchni zarówno katalizatora świeżego Pd/AC jak i zregenerowanego SC/SFE/C. Przedstawione na rysunkach 9.2 i 9.3 obrazy powierzchni nie wykazują istotnych różnic pozwalających na wytłumaczenie braku zdolności katalitycznych katalizatora SC/SFE/C.



Rys. 9.2. Obraz powierzchni świeżego katalizatora Pd/AC (x 500), wg [291]



Rys. 9.3. Obraz powierzchni zregenerowanego katalizatora SC/SFE/C (x 500), wg [291]

Zarówno w katalizatorze świeżym Pd/AC, jak i zregenerowanym oznaczono zawartości palladu metodą XRF. Z badań tych wynika, że w katalizatorze handlowym pallad stanowi 9,95% wag., a w zużytym poddanym ekstrakcji nadkrytycznej 9,40% wag. Różnica ta może być wyjaśniona częściowym usuwaniem palladu w procesie

ekstrakcji wraz z ekstrahowanymi zanieczyszczeniami organicznymi. Wskazuje na to obecność śladowych ilości palladu w zebranych po ekstrakcji SFE produktach ciekłych. Sugeruje to, że usuwane substancje organiczne zmieniają polarność ditlenku węgla w stanie nadkrytycznym i sprzyjają usuwaniu również i metalu.

Podobny efekt był obserwowany przy zastosowaniu SFE do usuwania zanieczyszczeń organicznych ze zużytego katalizatora syntezy octanu winylu, gdzie wraz z substancjami organicznymi usunięte zostały związki cynku [261]. Ubytek palladu ze zużytego katalizatora Pd/AC w trakcie ekstrakcji nadkrytycznej potwierdzają wyniki badań XPS (oznaczona metodą XPS zawartość palladu w katalizatorze regenerowanym SC/SFE/C, jak i handlowym Pd/AC). Niestety, ze względu na to, że badania prowadzono na rzeczywistych odpadach, a nie modelowych układach przeprowadzenie bilansu palladu było niemożliwe. Zaobserwowany efekt ekstrakcji palladu w rozważanym układzie można w pewnym stopniu porównać z opisanym przez Smarta [194] procesem wydzielania metali, jak Rh i Pd ze stałych matryc porowatych za pomocą CO₂ w stanie nadkrytycznym po wcześniejszym przeprowadzeniu ich w związki kompleksowe z takimi czynnikami chelatującymi, jak: 2,2,6,6-tetrametylo-3,5-heptanodion, acetyloaceton, benzyloaceton.

Tabela 9.2. Zestawienie wyników oceny aktywności katalitycznej zregenerowanego katalizatora Pd/AC w zależności od zastosowanej procedury regeneracji, wg [291-293]

Katalizator	Ilość przereagowanego H ₂ , dm ³	Czas, min	Temperatura, K	Stopień przereagowania, %
Pd/AC (handlowy)	11,26	75	294 → 320	100
SC/SFE/C	4,5	410	293 → 323	40
SC/SFE/C/H	11,26	90	295 → 330	100
SC/SFE/OSE/H	10	120	296 → 338	25
SC/SFE/C-Et/H	2,8	420	323*	25
SC/SFE/E-P/H	2,3	420	323*	20

*- układ reakcyjny dodatkowo ogrzewano

Zdecydowanie więcej informacji na temat różnic pomiędzy świeżym a zregenerowanym katalizatorem Pd/AC dostarczają wyniki badania XPS obu tych katalizatorów przedstawione w tabelach 9.3 i 9.4 oraz na rysunkach 9.4 i 9.5. Z danych tych wynika, że w katalizatorze świeżym Pd/AC pallad występuje w dwu stanach, jako pallad jonowy Pd⁺² (pik 338,06 eV) oraz jako klastry metaliczne (pik 335,78 eV). Zasadniczo pallad ma energię wiązania od 335,1 do 335,3 eV, natomiast pik obserwowany dla badanego katalizatora leży nieco poza tym obszarem, ale efekt taki często jest obserwowany dla zredukowanego i wysoko zdyspergowanego palladu na nośnikach. Natomiast w katalizatorze zużytym i poddanym ekstrakcji nadkrytycznej pallad występuje w trzech stanach: ok. 30% w postaci metalu (duże krystality) pik

335,31 eV, ok. 60% w postaci PdO (pik 336,83 eV), pozostała część, czyli ok. 10% w postaci jonów Pd⁺² (pik 338,63 eV) [292].

Wyniki badań XPS wskazują na zmianę formy występowania palladu na powierzchni katalizatora. Wobec powyższego przyczyn utraty zdolności katalitycznych badanego układu należy upatrywać zarówno w zablokowanej przez produkty uboczne powierzchni katalizatora, jak i w zmianie formy chemicznej aktywnego metalu. Dla próbki katalizatora zużytego i poddanego ekstrakcji SC/SFE/C można przyjąć, że jego aktywność jest proporcjonalna do efektywnej powierzchni dostępnej dla reagentów i niezbędnej do przeprowadzenia elementarnego aktu katalitycznego.

W kolejnym etapie badań nad regeneracją zużytego katalizatora Pd/AC poddano częściowo zregenerowany katalizator SC/SFE/C procesowi wygrzewania w atmosferze wodoru. Proces ten miał zapewnić redukcję PdO obecnego na powierzchni katalizatora SC/SFE/C do czystego Pd i tym samym przywrócić katalitycznej aktywności. Należy wspomnieć, że redukcja wodorem jest ostatnim etapem preparatyki katalizatora Pd/AC otrzymywanego na skalę przemysłową drogą impregnacji węgla aktywnego solami palladu [297].

Zregenerowany katalizator otrzymany po redukcji wodorem, oznaczony symbolem SC/SFE/C/H, poddano testowaniu w reakcji redukcji oktanoilobenzenu. Stwierdzono, że aktywność katalizatora po regeneracji jest porównywalna z aktywnością świeżego katalizatora Pd/AC (tab. 9.2). Wskazuje na to zarówno porównywalne zużycie wodoru, czas reakcji, jak i brak produktów ubocznych reakcji. Niemniej jednak czas reakcji był dłuższy, a temperatura wzrosła o 10 K w stosunku do reakcji z udziałem katalizatora handlowego. Wynik ten sugeruje, że zaproponowana procedura regeneracji, obejmująca usuwanie substancji organicznych z powierzchni zużytego katalizatora drogą ekstrakcji CO₂ w stanie nadkrytycznym, a następnie redukcję wodorem w celu odtworzenia aktywnej formy palladu, gwarantuje odtworzenie pierwotnej aktywności katalizatora Pd/AC. Efekt ten potwierdza również widmo XPS zarejestrowane dla zregenerowanego katalizatora SC/SFE/C/H (rys. 9.6). Widmo to jest praktycznie identyczne z widmem świeżego katalizatora Pd/AC (rys. 9.4).

Analiza XPS katalizatora świeżego Pd/AC i zregenerowanego SC/SFE/C/H (tab. 9.3 oraz rys. 9.4 i 9.6) wykazała, że zaproponowana procedura regeneracji prowadzi do odtworzenia aktywnych form palladu na powierzchni nośnika węglowego. Niemniej jednak zarejestrowane widmo XRD, prezentowane na rysunku 9.7 wykazało pewne różnice. W widmie XRD katalizatora węgiel aktywny-Pd obserwuje się charakterystyczny szeroki pik przy 40,11°, i jak widać pik taki występuje dla świeżego katalizatora Pd/AC. Natomiast w przypadku zregenerowanego katalizatora SC/SFE/C/H pik ten jest lekko przesunięty w kierunku niższych kątów, co świadczy o obecności międzywęzłowych atomów węgla w sieci palladu. Według Krishnankutty i Vannice [294] obecność międzywęzłowych atomów węgla zasadniczo nie wpływa negatywnie na chemisorpcję, co tłumaczy wysoką aktywność zregenerowanego katalizatora.

Tabela 9.3. Widmo przeglądowe XPS świeżego katalizatora Pd/AC, wg [292]

Pik	BE, eV	Powierzchnia piku, %	FWHM
C 1s			
	284,50	68,71	1,56
	286,08	11,91	1,65
	287,26	5,83	1,66
	288,45	4,92	1,72
	289,90	3,31	1,71
	291,46	5,32	2,96
Pd 3d			
5/2	335,78	80,16	1,93
5/2	338,06	19,84	2,10
3/2	341,03		1,94
3/2	343,31		2,21

W celu oceny wpływu procesu usuwania substancji organicznych zalegających na powierzchni zużytego katalizatora Pd/AC na skuteczność regeneracji przeprowadzono proces ekstrakcji z wykorzystaniem rozpuszczalników organicznych, takich jak: metanol, aceton oraz benzen SC/OSE. Po ekstrakcji katalizator poddano wygrzewaniu w atmosferze wodoru w warunkach analogicznych jak w przypadku regeneracji katalizatora SC/SFE/C.

Tabela 9.4. Widmo przeglądowe XPS katalizatora zregenerowanego SC/SFE/C, wg [292]

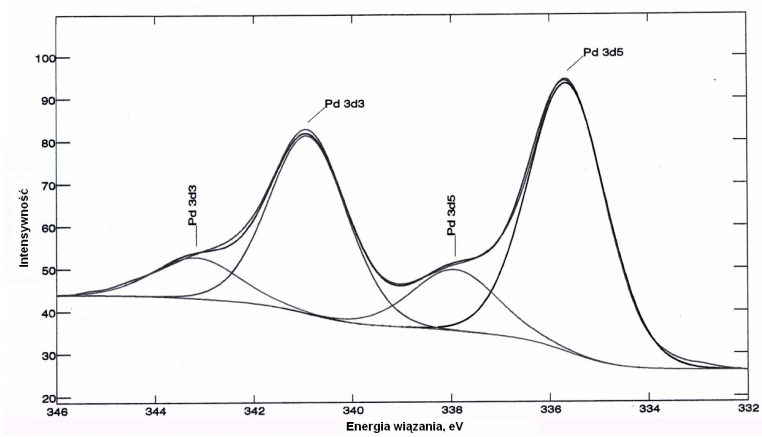
Pik	BE, eV	Powierzchnia piku, %	FWHM
C 1s			
	284,50	70,97	1,57
	286,29	13,01	1,65
	288,04	7,13	1,65
	289,84	5,24	1,65
	291,61	3,64	1,65
Pd 3d			
5/2	335,31	31,65	1,58
5/2	336,83	57,86	1,82
5/2	338,63	10,49	2,03
3/2	340,56		1,58
3/2	342,08		2,03
3/2	343,88		2,00

Dla porównania chemicznej budowy powierzchni świeżego katalizatora Pd/AC oraz katalizatorów zregenerowanych SC/SFE/C/H i SC/OSE/H, istotnej z punktu widzenia zarówno właściwości sorpcyjnych, jak i katalitycznych, wykonane zostały widma FTIR. Z porównania widm, przedstawionych na rysunku 9.8, wynika, że

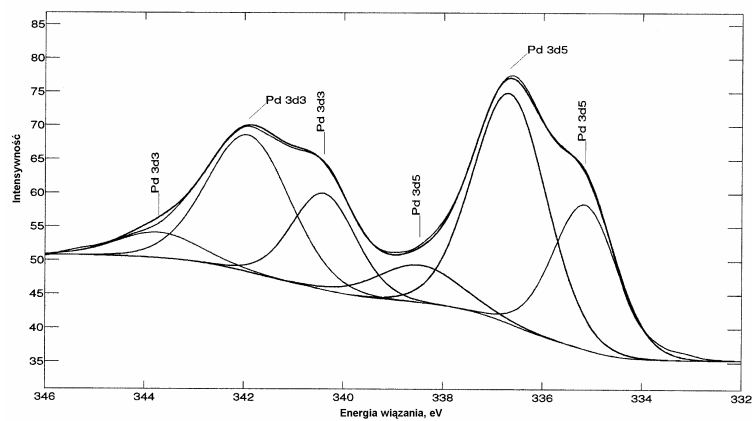
we wszystkich katalizatorach występują pasma charakterystyczne dla drgań rozciągających grupy –OH lub chemisorbowanej wody (3443cm^{-1}), drgania rozciągające C=C w pierścieniach aromatycznych ($1626\text{-}1630\text{cm}^{-1}$), drgania rozciągające C=O ($1562\text{-}1585\text{cm}^{-1}$), drgania rozciągające OH ($1111\text{-}1096\text{cm}^{-1}$) [298, 299]. Natomiast w katalizatorach zregenerowanych dodatkowo pojawiają się pasma 1384cm^{-1} i $1465\text{-}1463\text{cm}^{-1}$, które można przyporządkować drganiom rozciągającym C=O w grupach karboksylowych i można je wiązać z obecnością substancji zalegających na powierzchni zużytego katalizatora i nie usuniętych w procesie regeneracji.

Pomimo podobieństw w budowie powierzchni zregenerowanych katalizatorów SC/SFE/C/H i SC/OSE/H katalityczna aktywność w reakcji testowej, tj. redukcji wodorem oktanoilobenzenu, była zróżnicowana (tab. 9.2). Przy tym samym zużyciu wodoru 10 dm^3 , czas reakcji wynosił dla katalizatora SC/SFE/C/H 75 minut, natomiast dla SC/OSE/H aż 120 min. Równocześnie w przypadku tej samej reakcji testowej, biegnącej w obecności zregenerowanego katalizatora SC/OSE/H, wydajność procesu wynosiła ok. 25-26%. Ze względu na to, że obróbka wodorem obu katalizatorów przebiegała w jednakowych warunkach za różnicę w aktywności katalitycznej zregenerowanych katalizatorów odpowiedzialny jest proces ekstrakcji. Zdecydowanie skuteczniejszym procesem usuwania zanieczyszczeń organicznych z powierzchni zużytego katalizatora jest ekstrakcja z wykorzystaniem CO_2 w stanie nadkrytycznym.

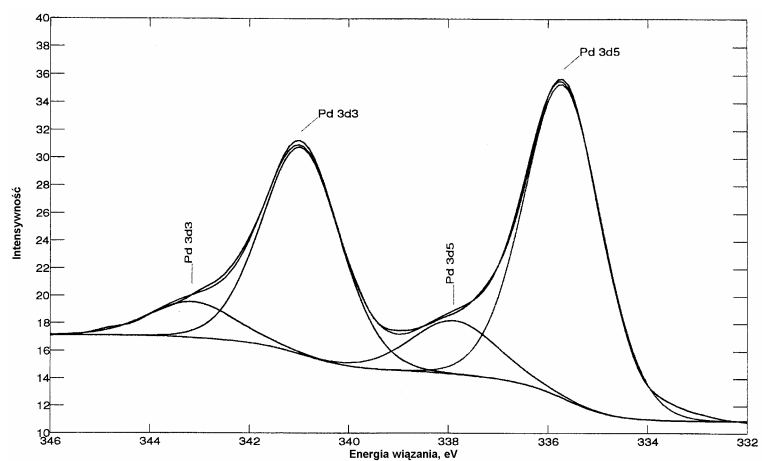
Uzyskana wysoka aktywność katalityczna zregenerowanego katalizatora SC/SFE/C/H nie oznaczała jego całkowitej regeneracji. Z tego też względu w kolejnym etapie prac podjęto próbę oceny wpływu rodzaju ekstrahenta w stanie nadkrytycznym na skuteczność procesu regeneracji. Mając na uwadze fakt, że na powierzchni zużytego katalizatora SC obecne są liczne substancje organiczne zarówno o charakterze polarnym, jak i niepolarnym przeprowadzono proces ekstrakcji z wykorzystaniem zarówno etanu-propanu, jak i etanolu. Spodziewano się, że modyfikacja CO_2 w stanie nadkrytycznym etanolem zwiększając polarność ekstrahenta powinna sprzyjać usuwaniu substancji polarnych. Natomiast ekstrakcja roztworem etan-propan w stanie nadkrytycznym powinna sprzyjać usuwaniu z powierzchni zużytego katalizatora Pd/AC substancji niepolarnych. Podobnie jak poprzednio katalizatory po ekstrakcji wygrzewano w atmosferze wodoru, a następnie zastosowano w procesie redukcji oktanoilobenzenu. Jak wskazują wyniki testu podane w tabeli 9.2, aktywność katalityczna zregenerowanych katalizatorów SC/SFE/E-P/H jak i SC/SFE/C-Et/H okazała się zadziwiająco niska – nie przekraczająca 25% w stosunku do świeżego katalizatora Pd/AC.



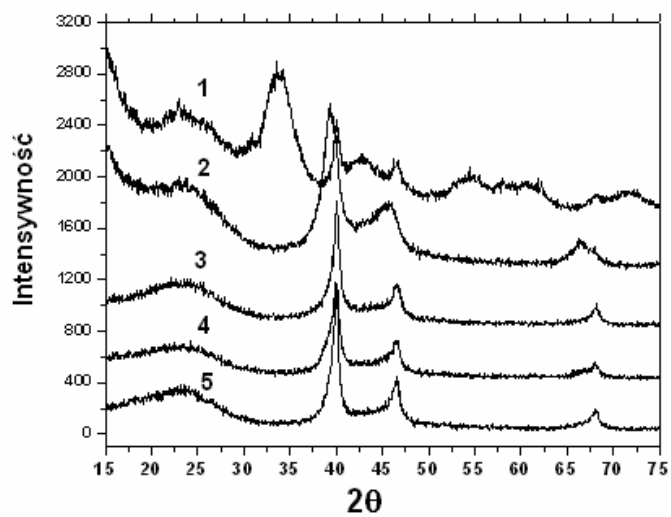
Rys. 9.4. Widmo XPS świeżego katalizatora Pd/AC, wg [292]



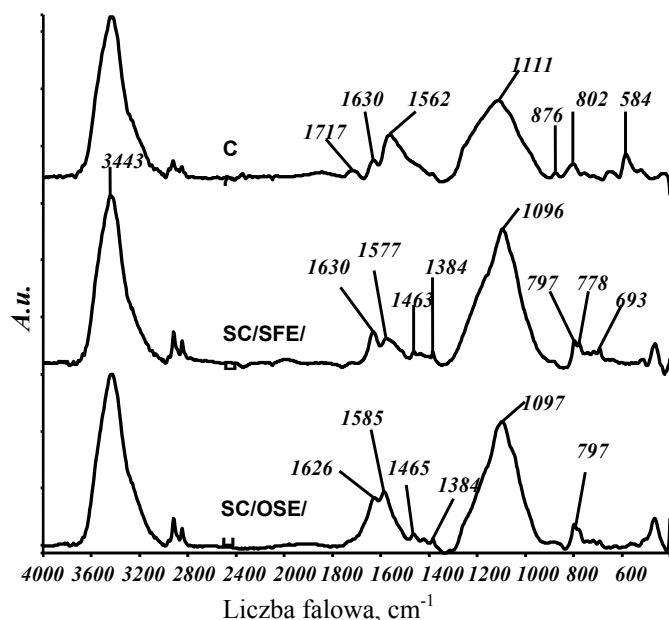
Rys. 9.5. Widmo XPS katalizatora zregenerowanego SC/SFE/C, wg [292]



Rys. 9.6. Widmo XPS katalizatora zregenerowanego SC/SFE/C/H, wg [292]



Rys. 9.7. Widma XRD katalizatora Pd/AC: 1 – CC, 2 – SC, 3 – SC/SFE/C/H, 4 – SC/SFE/E-P/H, 5 – SC/SFE/C-Et/H, wg [293]



Rys. 9.8. Widmo FTIR katalizatora Pd/AC, zregenerowanego katalizatora SC/SFE/C/H, SC/OSE/H, wg [293]

Parametry pików widma XPS w regionie Pd 3d 5/2 zarejestrowanego dla próbek zregenerowanego katalizatora SC/SFE/E-P/H (tab. 9.5) wskazują, że w zadanych warunkach regeneracji nie odtworzono aktywnych form palladu, na co wskazuje np. dwukrotnie większy udział powierzchni pik 337,29 eV w porównaniu z pikiem 337,99 eV dla katalizatora SC/SFE/C/H. Piki te odpowiadają palladowi na drugim stopniu utlenienia (związanemu z chlorem bądź tlenem). Jednocześnie pik 335,45 eV dla katalizatora SC/SFE/E-P/H charakteryzuje się znacznie niższą powierzchnią niż pik 335,71 eV dla SC/SFE/C/H. Piki te można przypisać obecności krystalitów palladu. Obie poczynione obserwacje są zbieżne ze stwierdzoną niższą aktywnością katalizatora ekstrahowanego roztworem etan-propan w porównaniu z ekstrahowanym CO₂. Nie wyjaśnia to jednak w pełni różnic w aktywności obu katalizatorów. Przyczyną, dla której nie uzyskano powrotu do pożądanych form chemicznych palladu, są prawdopodobnie zalegające na powierzchni zużytego katalizatora substancje organiczne (blokujące pallad), które nie zostały usunięte w procesie ekstrakcji nadkrytycznej. Równocześnie widma XRD zregenerowanych katalizatorów SC/SFE/E-P/H, SC/SFE/C-Et/H, przedstawione na rysunku 9.7, wskazują, że w przypadku obu zastosowanych procedur regeneracji nadal pozostaje węgiel w przestrzeniach międzywęzłowych (o czym świadczy przesunięcie pik 40,11° w stronę niższych kątów).

Tabela 9.5. Porównanie widma XPS w regionie Pd 3d 5/2 katalizatorów Pd/AC, SC/SFE/C/H oraz SC/SFE/E-P/H, wg [293]

Pd/AC			SC/SFE/C/H			SC/SFE/E-P/H		
BE, eV	Powierzchnia, %	FWHM	BE, eV	Powierzchnia, %	FWHM	BE, eV	Powierzchnia, %	FWHM
335,78	80,2	1,93	335,71	84,9	1,94	335,45	69,5	1,85
338,06	19,8	2,10	337,99	15,1	2,07	337,29	30,5	2,50

Równocześnie, w trakcie badań, stwierdzono, że zregenerowany katalizator SC/SFE/C/H przechowywany w obecności tlenu (w kontakcie z powietrzem) przez okres ok. 6 miesięcy daje takie samo widmo XRD jak katalizator zaraz po regeneracji. Wskazuje to na jego wysoką trwałość. Zaobserwowany efekt jest zgodny z opisanym w pracy Krishnankutty, Li i Vannice [295] spostrzeżeniem, że obecność tlenu na powierzchni Pd hamuje migrację atomów węgla i chroni powierzchnię Pd przed zanieczyszczeniem po redukcji wodorem.

Przedstawione powyżej wyniki badań nad regeneracją zużytego katalizatora Pd/AC wskazują, że regeneracja zużytego katalizatora Pd/AC jest możliwa, a zatem badania w tym kierunku są jak najbardziej uzasadnione. Stosując ekstrakcję za pomocą CO₂ w stanie nadkrytycznym, a następnie redukcję wodorem w umiarkowanych warunkach można przywrócić zużytemu katalizatorowi aktywność (jak i selektywność, ponieważ nie stwierdzano produktów ubocznych reakcji) porównywalną z katalizatorem świeżym.

10. Wykorzystanie energii mikrofal do regeneracji węgla aktywnego ze zużytego katalizatora węgiel aktywny-octan cynku i katalizatora KS-z oraz do rozkładu tych odpadów

Jak wynika z zaprezentowanych danych literaturowych, regeneracja zużytych węgla aktywnych z wykorzystaniem energii mikrofal dotyczy zasadniczo tych, które nasycone są związkami organicznymi. Nie badano natomiast możliwości wykorzystania energii mikrofal w stosunku do zużytych węgla aktywnych nasyconych metalami ciężkimi, czego przykładem mogą być zużyte lub zestarzałe katalizatory. Regeneracja węgla aktywnego będącego nośnikiem katalizatorów metalicznych wymaga usunięcia metali lub związków metali z powierzchni. Jak wykazano w rozdziałach 6.1 i 6.2, można to uzyskać drogą ługowania rozpuszczalnikami, co wymaga znacznego zużycia rozpuszczalników oraz energii. Proces ten można usprawnić wykorzystując do tego celu technikę ekstrakcji/ługowania wspomaganego promieniowaniem mikrofalowym MAE (Microwave Assisted Extraction). Stała się ona w ostatnich latach popularną metodą wydzielania analitów z próbek stałych, a jednym z pierwszych przykładów zastosowania była ekstrakcja związków organicznych z gleby z wykorzystaniem kuchenki mikrofalowej [215].

W technice MAE znajdują zastosowanie zarówno rozpuszczalniki o wysokiej stałej dielektrycznej absorbujące energię mikrofal, jak i rozpuszczalniki o niskiej stałej dielektrycznej nieabsorbujące tej energii. W przypadku pierwszej grupy rozpuszczalników proces ekstrakcji przebiega w warunkach wysokich temperatur, przekraczających temperaturę wrzenia ekstrahentów dzięki podwyższonemu ciśnieniu w układzie ekstrakcyjnym, co skutecznie zwiększa jego efektywność. W badaniach własnych przeanalizowano przydatność MEA do regeneracji węgla aktywnych pochodzących z zestarzałego katalizatora chromowo-miedziowego KS-z oraz zużytego katalizatora syntezy octanu winylu $K_{OW}-W_{ztech}$.

Regeneracja węgla aktywnego pochodzącego ze zużytego katalizatora węgiel aktywny-octan cynku $K_{OW}-W_{ztech}$

Z przedstawionych w rozdziałach 6.2 i 8 badań wynika, że warunkiem pomyślnej regeneracji węgla aktywnego będącego nośnikiem zużytego katalizatora syntezy octanu winylu $K_{OW}-W_{ztech}$ jest wcześniejsze usunięcie zalegających na jego powierzchni substancji organicznych, a dopiero w drugiej kolejności resztek fazy aktywnej. Dane literaturowe [231-245] wskazują, że jedną z metod usuwania z węgla aktywnego zaadsorbowanych związków organicznych jest poddanie ich działaniu pola mikrofal. W ramach badań własnych [300] przeanalizowano możliwość wykorzystania pola mikrofal do usunięcia substancji organicznych, a tym

samym „odsłonięcia” resztek fazy aktywnej, z katalizatora $K_{OW}-W_{ztech}$. Istotna różnica pomiędzy badanym układem, a prezentowanymi w literaturze polegała na tym, że w katalizatorze $K_{OW}-W_{ztech}$ związki organiczne są nie tylko zaadsorbowane na węglu aktywnym, ale wręcz tworzą zwartą powłokę na całej powierzchni zużytego nośnika. Badania prowadzono dwutorowo:

- poddając zużyty katalizator ługowaniu roztworami kwasów w obecności pola mikrofal o częstotliwości 2450 MHz,
- poddając zużyty katalizator bezpośredniemu działaniu energii mikrofal o częstotliwości 2450 MHz przy wykorzystaniu 20% mocy generatora przez 10 i 30 minut, a następnie ługowaniu roztworami kwasów.

Ługowanie realizowano w mineralizatorze UniClever firmy Plazmatronika. Mineralizator ten, w odróżnieniu od urządzeń typu kuchenki mikrofalowej, wyposażony jest w system anten, dzięki którym cała energia mikrofal skupiana jest wyłącznie na próbce. Ponadto urządzenie to posiada możliwość regulacji mocy generatora, co z jednej strony pozwala na precyzyjne dostarczanie porcji energii do próbki, a z drugiej umożliwia realizację zarówno procesu ługowania/ekstrakcji, jak i mineralizacji, czyli całkowitego rozkładu matrycy organicznej, w zależności od dobranych parametrów procesu.

Wykorzystanie pola mikrofal, jako czynnika wspomagającego ługowanie, do regeneracji węgla aktywnego w badanym przypadku zużytego katalizatora $K_{OW}-W_{ztech}$, wymagało doboru odpowiednich warunków. W pierwszym etapie zastosowano jako roztwór ługujący wodę destylowaną. Jest to rozpuszczalnik polarny, o wysokiej stałej dielektrycznej, absorbujący energię mikrofal i zapewniający wzrost temperatury układu. Jednocześnie woda jest słabym czynnikiem ługującym w stosunku do analizowanego układu, a zatem wynik ługowania w tym środowisku odzwierciedla efekt działania zarówno energii mikrofal, jak i podwyższonego ciśnienia na zużyty katalizator $K_{OW}-W_{ztech}$. Zaobserwowano, że w przypadku nawet krótko trwałego (5 min) ogrzewania przy wykorzystaniu pełnej mocy generatora mikrofal następuje gwałtowny wzrost temperatury i ciśnienia w układzie reakcyjnym (i automatyczne wyłączenie generatora), natomiast efektywność ługowania nie przekracza usunięcia 30% cynku.

Jako kolejny czynnik ługujący zastosowano roztwór kwasu azotowego. Ponieważ w środowisku stężonego kwasu azotowego, w mineralizatorze mikrofalowym, następuje rozkład materiału węglowego konieczne było obniżenie jego stężenia. Na podstawie prób ustalono, że zastosowanie roztworu 1:1 HNO_3 i dwustopniowej procedury ogrzewania: etap pierwszy 60% mocy generatora przez 5 minut, etap drugi 80% mocy generatora przez 5 minut, zapewnia skuteczne ługowanie resztek fazy aktywnej z powierzchni nośnika węglowego, a jednocześnie nie prowadzi do znacznego ubytku masy. W tak dobranych warunkach przeprowadzono proces ługowania z wykorzystaniem różnych czynników ługujących.

Przedstawione w tabeli 10.1 wyniki ługowania zużytego katalizatora $K_{OW}-W_{ztech}$ wskazują na zróżnicowany stopień regeneracji węgla aktywnego w zależności od zastosowanego czynnika ługującego. W przypadku zastosowania wody jako czynnika

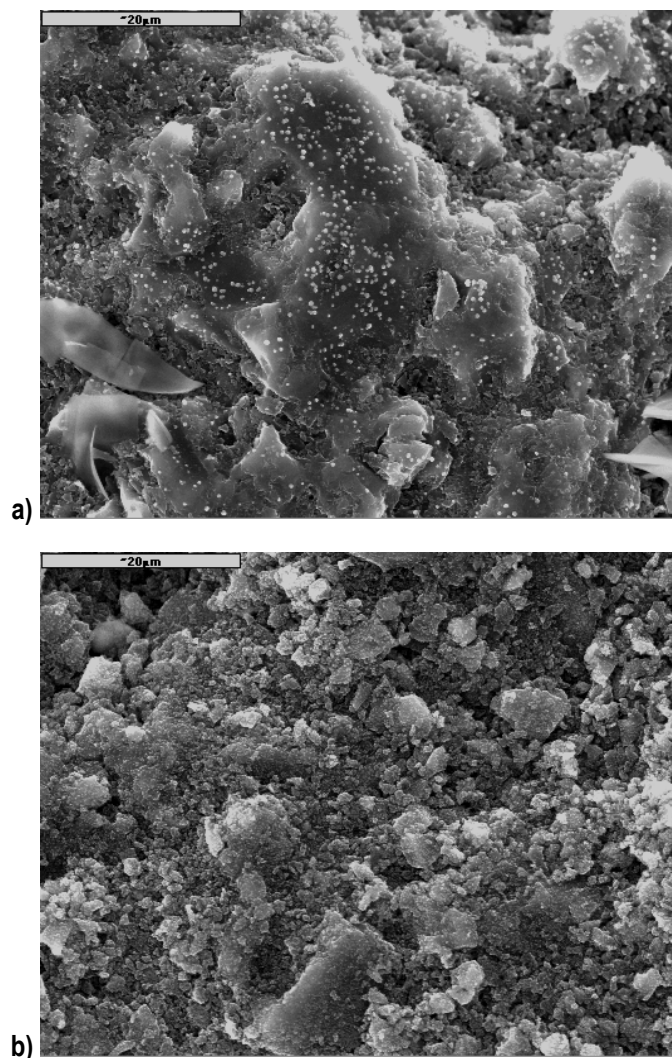
ługującego, w warunkach przyjętych w prezentowanych badaniach, ługowanie prowadzono w temp. 334 K i ciśnieniu 0,11 MPa. W tych warunkach usunięte zostaje 28,2% związków cynku, czyli więcej niż w przypadku ługowania realizowanego jako bezpośrednie ogrzewanie w temperaturze wrzenia roztworu wynoszące 19,15% (tabela 6.10), przy zdecydowanie mniejszym zużyciu czynnika regenerującego i w krótszym czasie.

Analiza wyników badań nad regeneracją węgla aktywnego ze zużytego katalizatora $K_{OW}-W_{ztech}$ z wykorzystaniem roztworów kwasu solnego i octowego (przez analogię do wcześniejszych badań przedstawionych w rozdziale 6.2) i energii mikrofal wskazuje na zdecydowany wzrost skuteczności usuwania związków cynku, wyższy od uzyskanego w efekcie klasycznego ogrzewania. W zadanych warunkach, w układzie regeneracyjnym, uzyskano temperaturę 365-372 K i ciśnienie 0,15 MPa, co zaowocowało usunięciem ok. 39% cynku w roztworze 0,1M HCl i 32% cynku w roztworze 0,10M CH_3COOH w znacznie krótszym czasie (30 min zamiast 8 godz.) i przy mniejszym zużyciu roztworów ługujących (150 cm^3 w przypadku analizowanej procedury i 1600 cm^3 w tradycyjnym ługowaniu).

Tabela 10.1. Efekt ługowania cynku ze zużytego katalizatora $K_{OW}-W_{ztech}$ wybranymi roztworami z wykorzystaniem energii mikrofal, wg [300]

Roztwór ługujący	Stopień usunięcia cynku, %			Powierzchnia właściwa, m^2/g
	I ługowanie	II ługowanie	III ługowanie	
H ₂ O	11,8	22,5	28,2	
0,01M HCl	25,4	27,6	28,4	
0,10M HCl	32,1	35,6	39,2	
0,10M CH_3COOH	17,1	28,4	32,4	
1:1 HCl	53,4	78,6	54,2	92
1:1 HNO ₃	55,2	81,3	94,7	880

Ponieważ stopień usunięcia związków cynku ze zużytego katalizatora $K_{OW}-W_{ztech}$ był wciąż niski, w kolejnym etapie badań zdecydowanie zwiększono stężenia kwasu HCl, stosując jego stężony roztwór rozcieńczony wodą w stosunku 1:1 (obj:obj) oraz wprowadzono roztwór 1:1 HNO₃. Wzrost stężenia czynników ługujących sprzyja usuwaniu związków cynku oraz popiołu, a w przypadku kwasu azotowego(V) działa dodatkowo efekt utleniający. W zadanych warunkach (398-425 K; 0,23 MPa, w środowisku 1:1 HCl pod wpływem energii mikrofal z powierzchni nośnika węglowego usunięte zostaje ok. 54,2% związków cynku, natomiast w środowisku 1:1 HNO₃ wylugowaniu ulega 94,7%. Różnice w efektywności ługowania wyjaśniają zdjęcia powierzchni katalizatora po ługowaniu przedstawione na rysunkach 10.1 i 10.2.



Rys. 10.1. Obrazy powierzchni katalizatora $K_{OW}-W_{ztech}$ po jednokrotnym ługowaniu: (a) roztworem 1:1 HCl, (b) roztworem 1:1 HNO_3 w obecności mikrofal o częstotliwości 2450 MHz (x 2000)

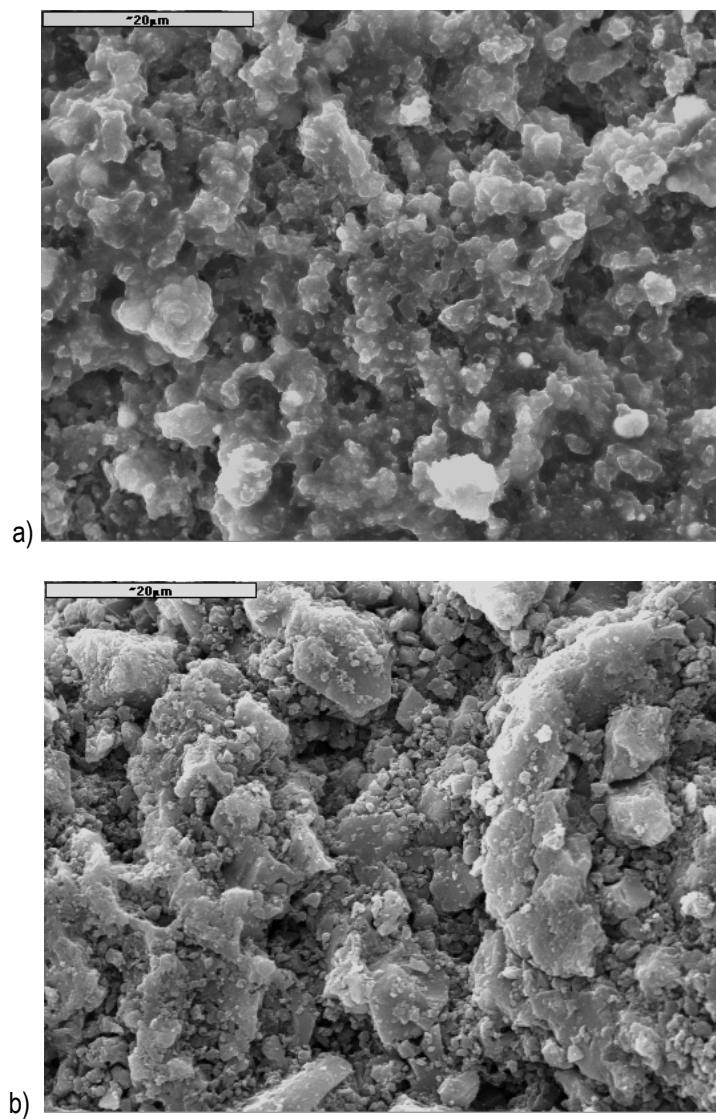
Powierzchnia katalizatora $K_{OW}-W_{ztech}$ po jednokrotnym ługowaniu roztworem 1:1 HCl w obecności mikrofal o częstotliwości 2450 MHz podobnie jak pokazana na rysunku 6.3, pokryta jest bezpostaciową warstwą, z tą różnicą, że na rysunku 10.1a wyraźnie widoczne są jasne skupiska bogatsze w cynk niż pozostały obszar. Wskazuje to, że zastosowane warunki są niewystarczające do usunięcia depozytu organicznego, a ługowanie zachodzi jedynie z „dostępnych” obszarów. Natomiast

obraz powierzchni po działaniu roztworem 1:1 HNO₃ wskazuje, że warstwa depozytu organicznego zalegającego na powierzchni nośnika węglowego uległa znacznemu „zniszczeniu”, co w decydujący sposób ułatwia wylugowanie związków cynku. W efekcie trzykrotnego ługowania, w zadanych warunkach, uzyskuje się usunięcie zarówno fazy aktywnej, jak i zalegających substancji organicznych. Skutkiem tego jest odsłonięcie porów węgla aktywnego, o czym świadczy stosunkowo duża powierzchnia właściwa (880 m²/g) zregenerowanego węgla aktywnego.

Efekt działania pola mikrofal na depozyt organiczny znajdujący się na powierzchni zużytego katalizatora K_{OW-W_{ztech}} oceniono poddając badany obiekt bezpośredniemu działaniu fal o częstotliwości 2450 MHz w czasie 10 (K_{OW-W_{ztech}}-10) oraz 30 minut (K_{OW-W_{ztech}}-30). Należy podkreślić, że z uwagi na obecność związków cynku w badanym katalizatorze zastosowano jedynie 20% mocy generatora. Zarejestrowana temperatura wewnątrz urządzenia mikrofalowego wynosiła zaledwie 448-453 K. Z porównania obrazów powierzchni katalizatora K_{OW-W_{ztech}} przed i po bezpośrednim działaniu pola mikrofal (rys. 6.3, 10.2a i b) wynika, że na skutek działania mikrofal i ogrzania granul katalizatora (nawet tak nieznacznego) następuje przerwanie ciągłości bezkształtnego depozytu zalegającego na powierzchni zużytego katalizatora K_{OW-W_{ztech}}, przy czym zmiany te są zdecydowanie większe dla katalizatora K_{OW-W_{ztech}}-30 wygrzewanego przez 30 minut (rys. 10.2b). Efekt ten można prawdopodobnie przypisać rozkładowi, jak i odparowywaniu części związków organicznych. Należy zauważyć, że zaobserwowany efekt jest bardzo podobny do zaobserwowanego w przypadku ługowania roztworem 1:1 HNO₃ w obecności pola mikrofal. Zmiany w strukturze depozytu zalegającego na powierzchni węgla aktywnego w katalizatorze K_{OW-W_{ztech}} powinny zwiększyć skuteczność wylugowania związków cynku, a w konsekwencji doprowadzić do regeneracji nośnika węglowego. Z tego też względu poddano katalizatory K_{OW-W_{ztech}}-10 i K_{OW-W_{ztech}}-30 ługowaniu wodą oraz roztworami kwasów przy współdziałaniu mikrofal, a wyniki przedstawiono w tabeli 10.2.

Jak przewidywano, „naruszenie” struktury depozytu organicznego zalegającego na powierzchni katalizatora pozwala na głębszą penetrację czynnika ługującego, czego efektem jest wysoka skuteczność ługowania. Już przy jednokrotnym ługowaniu z wykorzystaniem 0,1M roztworu HCl w obecności pola mikrofal stopień wylugowania osiąga wartość 76,1%. Jednak największą skuteczność usuwania związków cynku uzyskano w przypadku zastosowania jako czynnika ługującego roztworu 1,0M HNO₃. W tym środowisku z katalizatora K_{OW-W_{ztech}}-10 usunięto 56,4% cynku, a z K_{OW-W_{ztech}}-30 aż 92,7%. Należy zauważyć, że w tym przypadku, w jednoetapowym procesie, skuteczność ługowania związków cynku jest porównywalna z uzyskaną dla ługowania roztworem 1:1 HNO₃ (tab. 10.1). Tak wysoką skuteczność ługowania należy przypisać zarówno efektowi destrukcji depozytu organicznego i prawdopodobnie usunięcia części związków organicznych na etapie ogrzewania w polu mikrofal, jak i procesowi utleniania tych substancji w środowisku kwasu azotowego(V) w zadanych warunkach. To ułatwiło rozpuszczenie związków cynku i ich migrację do fazy ciekłej. Niestety, pomimo wysokiej skuteczności ługowania

powierzchnia właściwa odzyskanego węgla aktywnego jest bardzo mała i wnosi zaledwie $30 \text{ m}^2/\text{g}$, co czyni go zupełnie nieprzydatnym jako sorbenta.



Rys. 10.2. Obrazy powierzchni katalizatora: a) $K_{OW}-W_{ztech}-10$, b) $K_{OW}-W_{ztech}-30$ (x 2000), wg [300]

Jednocześnie tak mała wartość powierzchni właściwej jest trudna do wyjaśnienia, ale wskazuje że mikro- i mezopory węgla aktywnego wciąż są zablokowane. Oznacza to, że przyjęte, wstępne warunki bezpośredniego działania pola mikrofal na zużyty katalizator $K_{OW}-W_{ztech}$ były zbyt łagodne i wykorzystując pełną moc generatora uzyskano by większą skuteczność regeneracji. Wynik ten potwierdza jednak, że warunkiem regeneracji węgla aktywnego, będącego nośnikiem zużytego katalizatora syntezy octanu winylu, jest nie tylko usunięcie resztek fazy aktywnej, ale przede wszystkim zalegających na powierzchni ubocznych produktów syntezy. Efekt taki uzyskano wcześniej w bezpośrednim ługowaniu roztworem 1:1 HNO_3 w obecności pola mikrofal.

Tabela 10.2. Efekt usuwania cynku z przepracowanego katalizatora $K_{OW}-W_{ztech}$ przy połączeniu bezpośredniego działania energii mikrofal na katalizator, a następnie ługowaniu wybranymi roztworami z wykorzystaniem energii mikrofal, wg [300]

Roztwór ługujący	Stopień usunięcia cynku, %	
	$K_{OW}-W_{ztech}$ -10	$K_{OW}-W_{ztech}$ -30
H ₂ O	12,5	13,1
0,01M HCl	42,0	50,2
0,10M HCl	50,6	76,1
0,10M CH ₃ COOH	26,6	36,7
1,0M HNO ₃	56,4	92,7

Regeneracja węgla aktywnego pochodzącego ze zużytego katalizatora KS-z

W odróżnieniu od zużytego katalizatora $K_{OW}-W_{ztech}$, na powierzchni nośnika węglowego w katalizatorze KS-z nie ma substancji organicznych utrudniających usuwanie związków metali, dlatego też o efektywności ługowania decyduje tylko dobór czynnika ługującego oraz temperatura. Jak wynikało z danych literaturowych [178, 179] oraz badań własnych najsukuteczniejszymi czynnikami ługującymi związki miedzi i chromu były roztwory kwasów HNO_3 oraz H_2SO_4 , a w mniejszym stopniu roztwór zasady NH_4OH . W pracach nad zwiększeniem efektywności ługowania wykorzystano te same roztwory, ale o niższym stężeniu niż w przypadku klasycznego ługowania i zastosowano pole mikrofal. Badania prowadzono w mineralizatorze UniClever o częstotliwości 2450 MHz, wykorzystując uzgodnioną dwuetapową procedurę przy zastosowaniu 60% i 80% mocy generatora mikrofal.

Wyniki badań przedstawione w tabeli 10.3 potwierdzają, że skuteczność ługowania związków Cu i Cr z zestarzałego katalizatora KS-z zależy przede wszystkim od rodzaju roztworu ługującego oraz od jego stężenia. Wskazują również, że zastosowana procedura, tzn. podwyższone ciśnienie w układzie reakcyjnym, oraz wyższa temperatura roztworu w porównaniu z tradycyjnym ługowaniem, uzyskane dzięki realizacji procesu w mineralizatorze mikrofalowym, sprzyjają ługowaniu substancji

z matrycy stałej. Już w jednoetapowej procedurze, w wyniku 5-minutowego kontaktu katalizatora KS-z w wytworzonych warunkach (0,05-0,5 HNO₃, H₂SO₄, NH₄OH) wyługowaniu ulega więcej związków Cu i Cr niż w przypadku ługowania w temperaturze wrzenia roztworów w czasie 1 godziny i przy wyższych stężeniach tych roztworów (tabela 6.3). Chociaż i w tym przypadku, jak wykazano już wcześniej, najmniej skutecznym czynnikiem ługującym jest roztwór zasady i obecność pola mikrofal tego nie zmienia. Porównując skuteczność ługowania w roztworach kwasów HNO₃ i H₂SO₄ o tym samym stężeniu, można zaobserwować, że w roztwór HNO₃ sprzyja usuwaniu związków Cr, natomiast związki miedzi są lepiej ługowane z katalizatora KS-z roztworem H₂SO₄. Należy też podkreślić, że wzrost stężenia roztworu ługującego sprzyja skuteczności ługowania. Jednak w każdym przypadku obserwuje się, że skuteczność ługowania jest wyższa przy zastosowaniu większej mocy generatora. Niestety jest to jednak związane z rozkładem matrycy węglowej, czego wyrazem jest obserwowany większy ubytek masy.

Tabela 10.3. Skuteczność usuwania związków miedzi i chromu z katalizatora KS-z w jednokrotnym ługowaniu wybranymi roztworami z wykorzystaniem energii mikrofal o częstotliwości 2450 MHz w czasie 5 min, przy wykorzystaniu różnej mocy generatora

Roztwór ługujący	Stężenie, mol/dm ³	Skuteczność ługowania, %				Ubytek masy, %	
		Cu		Cr		60% mocy	80% mocy
		60% mocy	80% mocy	60% mocy	80% mocy		
HNO ₃	0,05	27,3	30,1	12,5	15,3	8,3	9,7
	0,10	37,4	41,0	38,3	38,8	11,7	14,3
	0,50	59,9	61,3	63,9	66,7	15,8	15,2
H ₂ SO ₄	0,05	32,8	33,9	23,1	24,1	11,3	15,3
	0,10	41,3	45,7	35,6	35,8	18,9	24,9
	0,50	62,4	82,4	52,7	57,2	24,1	29,3
NH ₄ OH	0,05	19,5	28,4	32,5	33,6	7,1	7,5
	0,10	33,6	53,4	36,7	37,8	7,5	7,9
	0,50	58,2	72,9	49,4	51,9	10,7	11,3
HNO ₃	1:1 (obj:obj)	97,3	98,3	67,4	70,2	14,9	24,1

Wykorzystując powyższe wyniki, przeprowadzono proces ługowania związków Cu i Cr z zestarzałego katalizatora KS-z z wykorzystaniem kwasu HNO₃ rozcieńczonego w stosunku 1:1. Jak wskazują wyniki podane w tabeli 10.3, dobrane warunki prowadzą do wyługowania aż 98,3% Cu i 67,4% Cr, przy całkowitym ubytku masy wynoszącym 24,1% wag. Powierzchnia właściwa tak zregenerowanego węgla aktywnego wynosi 960 m²/g, co wskazuje na jego przydatność jako sorbentu, a potwierdzają badania sorpcji jonów Pb(II) z roztworu wodnego prezentowane w rozdziale 6.4 oraz sorpcji p-chlorofenolu prezentowane w rozdziałach 12 i 13.

Zastosowanie pola mikrofal do mineralizacji zużytych węgli aktywnych

Jednym z obszarów zastosowania energii mikrofal jest mineralizacja substancji organicznych, co znajduje zastosowanie do unieszkodliwiania np. odpadów medycznych, zużytych opon, jak i zanieczyszczonych ziem [216, 231, 301, 302]. Z powodzeniem energia ta, może być również wykorzystana do całkowitego unieszkodliwiania zużytych węgli aktywnych, w przypadku gdy odzyskiwanie nośnika węglowego nie jest możliwe lub jest nieopłacalne. Szczególnie w odniesieniu do zużytych węgli aktywnych zawierających metale.

W badaniach własnych przeprowadzono proces mineralizacji wszystkich badanych zużytych węgli aktywnych i katalizatorów zawierających metale ciężkie w mineralizatorze UniClever w środowisku stężonego kwasu azotowego(V). W każdym przypadku, w dwuetapowej procedurze wykorzystując kolejno 80% i 100% mocy generatora mikrofal, przy ciśnieniu dochodzącym do 0,3 MPa i temperaturze ok. 583 K, uzyskano całkowity rozkład materiału węglowego. Pozostałością po procesie mineralizacji były roztwory zawierające metale w postaci jonowej.

Przeprowadzone badania oceny przydatności pola mikrofal do regeneracji zużytych węgli aktywnych nasyconych związkami metali, jak i substancjami organicznymi wskazują na jego pozytywną rolę w tym procesie. Jest to szczególnie widoczne w przypadku usuwania substancji zanieczyszczających z powierzchni badanych zużytych węgli aktywnych drogą ługowania. Realizacja tego procesu w naczyniu zamkniętym przy zastosowaniu energii mikrofal pozwala na osiągnięcie wysokiej skuteczności usuwania substancji zanieczyszczających w krótszym czasie i przy znacznie mniejszym zużyciu roztworów niż ma to miejsce w przypadku klasycznego ługowania. Jest to osiągnięte dzięki równomiernemu ogrzewaniu w całej objętości układu ługującego/ekstrakcyjnego i wzrostowi ciśnienia. Należy też podkreślić, że pozostałością po procesie, obok zregenerowanego węgla aktywnego, jest zatężony roztwór metali, co stwarza możliwość ich odzyskania i dalszego zagospodarowania. Zatem w przypadku, gdy w procesie unieszkodliwiania zużytych węgli aktywnych równie ważne jest odzyskiwanie metali jak i regeneracja węgla aktywnego, procedura ługowania z wykorzystaniem pola mikrofal może znaleźć zastosowanie. Pole mikrofal można również wykorzystać do rozkładu zużytych węgli aktywnych, szczególnie gdy nie jest możliwa ich regeneracja, a ważny jest odzysk metali.

11. Zgazowanie i spalanie zużytych węgli aktywnych

Przedstawione w poprzednich rozdziałach pracy różne metody regeneracji zużytych węgli aktywnych dają podstawy do tego, aby rozważać możliwości wielokrotnego wykorzystania węgla aktywnego, w tym samym procesie lub w innym obszarze, a tym samym wydłużyć czas życia produktu. Nie zmienia to jednak faktu, że nawet po wielokrotnej regeneracji węgiel aktywny staje się odpadem, który musi być całkowicie unieszkodliwiony. Problem ten dotyczy również tych zużytych węgli aktywnych, które z różnych względów nie mogą być regenerowane. Obecnie zużyte węgle aktywne, w zależności od składu chemicznego, są składowane na składowiskach bezpośrednio lub po wcześniejszym zestaleniu za pomocą materiałów wiążących, albo poddawane procesowi rozkładu z wykorzystaniem metod termicznych lub chemicznych [216, 273, 303-307].

Najskuteczniejszym sposobem unieszkodliwiania zużytych węgli aktywnych, niezależnie od obszaru ich wykorzystania, wydaje się być bezpośrednio spalanie lub zastosowanie tych odpadów jako dodatku do paliwa. Niestety, zagadnienie to, w odniesieniu do omawianej grupy odpadów, praktycznie nie jest opisane w literaturze i zasadniczo nie można ustalić, w jakich ilościach odpad ten jest spalany. Z ustnych informacji uzyskanych od użytkowników węgli aktywnych, takich jak niektóre zakłady przemysłu farmaceutycznego, stacje uzdatniania wody oraz zakłady przemysłu spożywczego, wynika, że zużyte sorbenty węglowe spalane są w zakładowych kotłowniach lub trafiają na składowisko.

Niektóre z zakładów unieszkodliwiania odpadów niebezpiecznych, jak na przykład firma „UTIL”, posiadają w swojej ofercie handlowej propozycję unieszkodliwiania zużytych węgli aktywnych. Węgłe te miałyby być dodatkiem do paliwa węglowego wykorzystywanego w piecach obrotowych służących do produkcji spieków ceramicznych. Jednak jak pokazuje rzeczywistość, brak jest zainteresowania tą ofertą. To potwierdza fakt, że w większości przypadków zużyte węgle aktywne są spalane w lokalnych zakładach ciepłowniczych lub spalarniach bez wydzielania ich z masy odpadów.

Analizując możliwość unieszkodliwiania zużytych węgli aktywnych poprzez ich spalanie należy rozważyć dwa przypadki:

- spalanie węgli aktywnych nasyconych substancjami organicznymi – w tym przypadku w procesie spalania matrycy węglowej następuje równoczesny rozkład i utlenianie organicznych zanieczyszczeń,
- spalanie węgli aktywnych zawierających metale ciężkie – w tym przypadku należy mieć na uwadze fakt, że w procesie spalania metale będą przechodziły do strumienia spalin albo do popiołu.

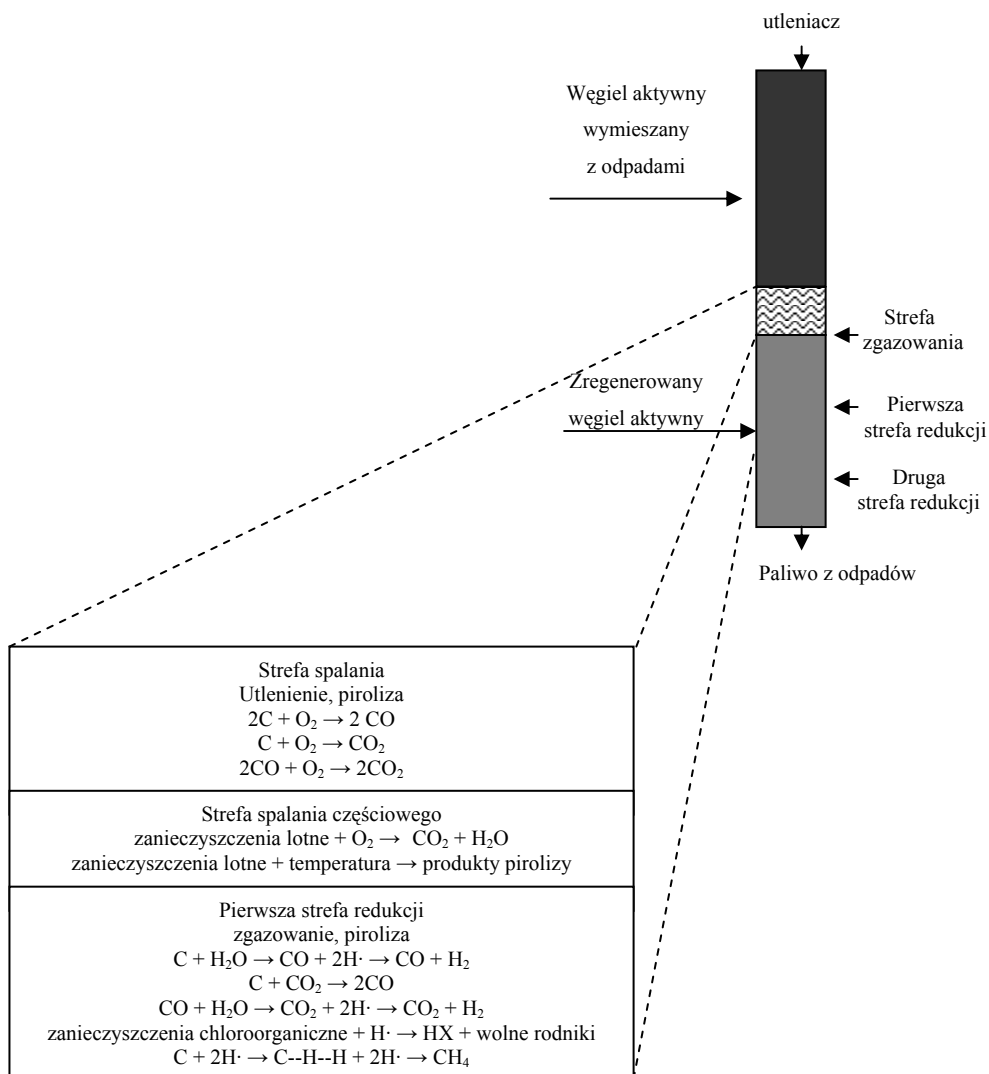
W obu przypadkach nie można wykluczyć powstawania nowego zagrożenia w postaci tworzących się jakościowo nowych niebezpiecznych substancji, dla unieszkodliwienia których często ponownie wykorzystywany jest właśnie węgiel aktywny.

11.1. Zgazowanie zużytych węgla aktywnych

Z uwagi na to, że konwencjonalne spalanie odpadów posiada wiele wad, szczególnie ze względu na emisję zanieczyszczeń i generowania produktów ubocznych, wciąż analizuje się inne metody termicznego ich unieszkodliwiania. Wśród tych metod istotne miejsce zajmuje zgazowanie i to tę właśnie metodę zaproponowała Kinner [305] do unieszkodliwiania zużytych węgla aktywnych zawierających zarówno substancje organiczne, metale ciężkie, jak i substancje radioaktywne. Zaproponowane rozwiązanie realizowane, zgodnie ze schematem podanym na rysunku 11.1 określono mianem odwróconego zgazowania.

W procesie tym zanieczyszczony węgiel aktywny lub węgiel wymieszany z odpadami ładowany jest do reaktora. Woda obecna w tych odpadach jest źródłem wodoru potrzebnego do wytwarzania rodników odpowiedzialnych za proces dehydrohalogenacji związków chloroorganicznych. Gazyfikacja zachodzi wraz z ruchem płomienia przemieszczającego się przeciwnie do ruchu utleniacza. Efektem końcowym jest palny gaz syntezowy składający się z 45% CO, 45% H₂ i 10% H₂O, który odprowadzany jest poza układ oraz ciało stałe. Jeśli proces gazyfikacji realizowany jest tylko z przemieszczaniem się strefy gazyfikacji w górę reaktora to efektem końcowym jest zasadniczo węgiel aktywny. Natomiast, gdy strefa gazyfikacji przemieszcza się najpierw w górę, a następnie w dół wraz z utleniaczem, wówczas ma miejsce gazyfikacja całego materiału palnego i pozostaje tylko część mineralna.

Opatentowana metoda odwróconego zgazowania zużytych węgla aktywnych oraz innych odpadów prezentowana jest jako proces, w którym nie ma problemu tworzenia się dioksyn i furanów [305-307]. W tym przypadku odpady miesza się z węglem aktywnym, który równocześnie chłonie wodę potrzebną w procesie. Przemieszczająca się strefa zgazowania sprawia, że od dołu reaktora pojawia się „zregenerowany” węgiel aktywny, który zaczyna pełnić rolę sorbentu w stosunku do produktów zgazowania przemieszczających się przez złożę. Po zakończeniu procesu pozostały w układzie węgiel może być usuwany, a następnie cementowany i składowany lub może być zwracany do reaktora i ponownie podlegać procesowi zgazowania. Strata masy węgla w każdym kolejnym cyklu wynosi ok. 10% wsadu, co jest do zaakceptowania.



Rys. 11.1. Schemat odwróconego zgazowania zużytego węgla aktywnego i odpadów organicznych, wg [305]

11.2. Spalanie katalizatora KS-z

Ze względu na to, że w literaturze praktycznie brak jest danych na temat unieszkodliwiania zestarzałego katalizatora chromowo-miedziowego KS-z w badaniach własnych [281] przeanalizowano proces spalania tego odpadu. W pierwszym etapie prac zestarzały katalizator chromowo-miedziowy KS-z poddano spalaniu w temperaturze 873 K, 1073 K i 1373 K. Jak wynika z danych zawartych w tabeli 11.1, w zależności od temperatury spalania pozostałość po spaleniu katalizatora KS-z wynosi od 22,3% wag. (873 K) do 17,8% wag. (1373 K). Oznacza to, że w temperaturze 873 K niecała matryca węglowa uległa rozkładowi. Wydłużenie czasu przetwarzania próbki w temp. 873 K do 3 godz. nie zmieniło wyniku oznaczenia, co wskazuje, że w celu efektywnego spalania katalizatora konieczne jest podwyższenie temperatury. Podwyższenie temperatury spalania do 1373 K prowadzi do obniżenia ilości pozostającego popiołu do 17,5% wag.

Z uwagi na to, że w zależności od temperatury spalania popiół istotnie różnił się w wyglądzie zewnętrznym, poddano go również obserwacji w mikroskopie skaningowym z równoczesną analizą składu. Na rysunkach 11.2-11.6 przedstawiono obrazy powierzchni katalizatora KS-z oraz popiołu P1 i P3. Obrazy powierzchni obserwowanych próbek uzyskane przy 3500-krotnym powiększeniu pokazują istotne różnice. Porównując obrazy i skład chemiczny powierzchni zestarzałego katalizatora (rys. 11.2) i popiołu P1 (rys. 11.3) widać efekt wypalenia matrycy węglowej i kształtującą się strukturę krystaliczną tlenków CuO , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 , Al_2O_3 .

Tabela 11.1. Pozostałość po spaleniu zestarzałego katalizatora KS-z w zależności od temperatury procesu, wg [281]

Symbol próbki	Temperatura spalania K	Pozostałość po spaleniu % wag.	Symbol powstałego popiołu
KS-z	873	22,3	P1
	1073	21,6	P2
	1373	17,8	P3

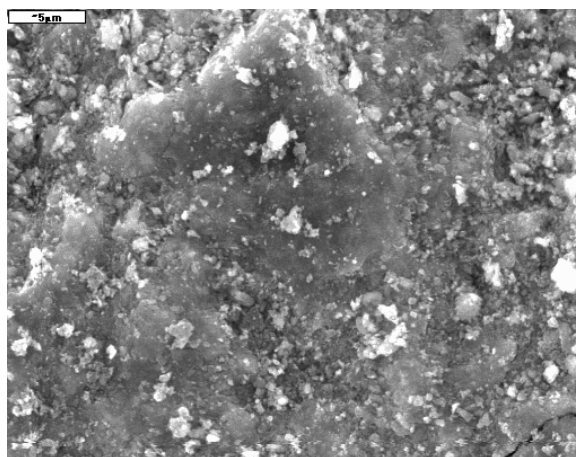
Z danych zawartych w tabeli 11.2 wynika zróżnicowany skład pierwiastkowy analizowanych próbek. Głównymi składnikami zestarzałego katalizatora KS-z są, obok węgla, miedź stanowiąca 9,34% wag. oraz chrom w ilości 2,75% wag. Zawartość pozostałych pierwiastków nie przekracza 2,4% wag. W procesie obróbki termicznej katalizatora węgiel ulega wypaleniu, a metale w znacznej części przechodzą do popiołu. W efekcie w popiele P1 zawartość miedzi sięga 30,11% wag. a chromu 6,26% wag. W przypadku spalania zestarzałego katalizatora KS-z w temperaturze 1373 K zaobserwowano, że efektem końcowym tego procesu było wtopienie się pozostałości po spaleniu w tygiel ceramiczny tak, że nie można było

pobrać próbki do badań w mikroskopie skaningowym. Natomiast przy spaleniu w tyglu platynowym utworzyła się na jego dnie lita twarda masa, którą po mechanicznym rozdrobieniu poddano obserwacji w mikroskopie skaningowym.

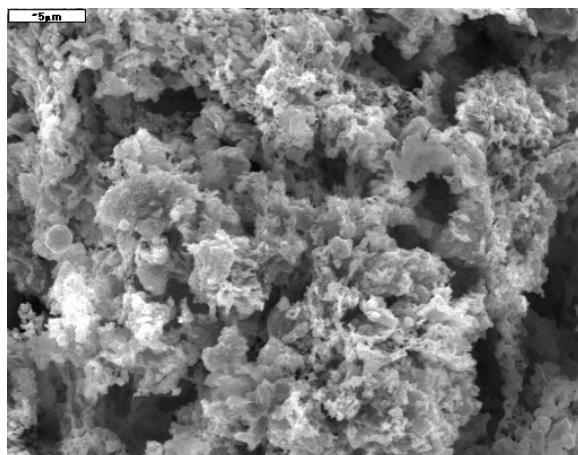
Obraz obserwowany przy 50-krotnym powiększeniu (rys. 11.4) pokazuje, że na powierzchni uformowały się charakterystyczne „wzniesienia” oraz jasne bezkształtne „wykwity”. Analiza składu wykazała, że te jasne obszary to głównie krzemionka. Oddzielnej obserwacji poddano obszar „szczytu wzniesienia” oraz „podstawy”. Otrzymane obrazy (rys. 11.5 i 11.6) pokazują zróżnicowany charakter tych obszarów. W górnej części „wzniesienia” (rys. 11.5) występują obszary kryształitów złożone z CuO 86,6%, Cr₂O₃ 7,9% oraz Fe₂O₃ 2,6% oraz obszary bezpostaciowe, w których zidentyfikowano CuO 39,2%, Cr₂O₃ 18,9%, Fe₂O₃ 9,35%, SiO₂ 15,5%. Natomiast widoczne w podstawie ciemniejsze bezpostaciowe obszary zbudowane są głównie z SiO₂ 58,0% i Al₂O₃ 18,6%, obszary jaśniejsze z zaznaczona strukturą krystaliczną składają się zasadniczo z CuO 92,8% (rys. 11.6).

Tabela 11.2. Skład pierwiastkowy katalizatora KS-z oraz popiołów P1, P3 oznaczony na podstawie analizy wykonanej w mikroskopie skaningowym, wg [281]

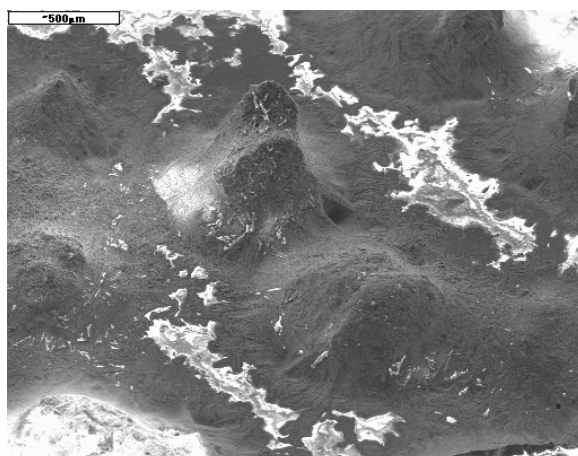
Próbka	Zawartość pierwiastka, % wag.												
	C	Cl	S	Mg	K	Ca	Al	Si	Cr	Cu	Fe	Ti	Zn
KS-z	max	2,48	1,03	1,10	1,21	2,38	1,35	1,87	2,75	9,34	0,71	śl.	śl.
P1	śl.	śl.	2,90	1,92	2,56	3,28	3,99	4,49	6,29	30,11	2,88	0,17	śl.
P3	śl.	śl.	1,53	1,59	2,63	2,72	6,73	7,27	10,81	32,21	2,67	0,32	śl.



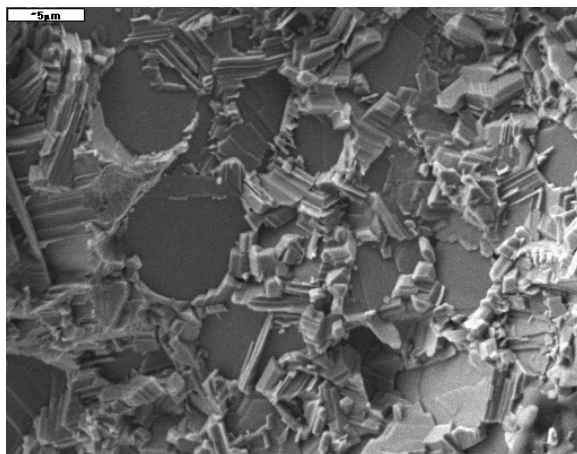
Rys. 11.2. Powierzchnia zestarzałego katalizatora chromowo-miedziowego KS-z (x 3500), wg [281]



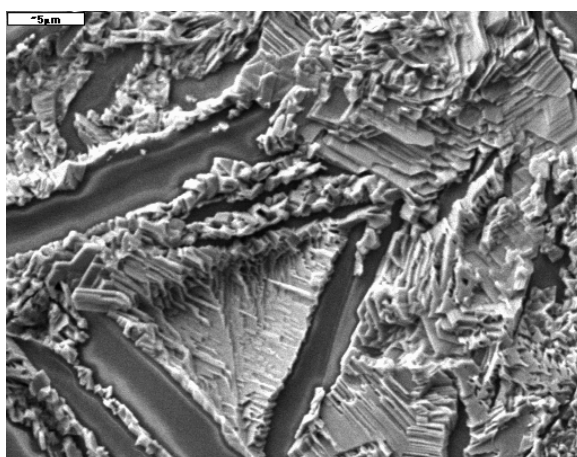
Rys. 11.3. Obraz powierzchni popiołu P1 pozostałego po spaleniu katalizatora KS-z w temp. 873 K (x 3500), wg [281]



Rys. 11.4. Obraz powierzchni popiołu P3 pozostałego po spaleniu katalizatora KS-z w temp. 1373 K, obserwowany pod kątem 45° (x 50), wg [281]



Rys. 11.5. Obraz powierzchni popiołu P3 – widok „szczytu wzniesienia” widocznego na rys. 11.4. (x 3500), wg [281]



Rys. 11.6. Obraz powierzchni popiołu P3 – widok „jasnych wykwitów” widocznych na rys. 11.4. (x 3500), wg [281]

Przeprowadzone obserwacje procesu spalania zestarzałego impregnatu chromowo-miedziowego i analiza składu popiołu powstałego po spalaniu tego katalizatora wskazują, że unieszkodliwianie tych odpadów drogą spalania nie jest procesem łatwym do realizacji. Pozostający po spalaniu popiół, stanowiący ok. 20% wag. masy odpadów, zawiera znaczne ilości metali ciężkich, co sprawia, że jest on odpadem niebezpiecznym. W przypadku składowania takich popiołów na składowiskach otwartych, nawet przy lekko kwaśnych opadach, istnieje niebezpieczeństwo rozpuszczania tlenków i migracji metali do wód i gleb.

12. Ocena zdolności sorpcyjnych zregenerowanych węgli aktywnych

Regeneracja węgla aktywnych ma sens tylko wówczas, gdy mogą być one ponownie wykorzystane jako sorbenty, katalizatory lub nośniki katalizatorów. Ponieważ o możliwości wykorzystania zregenerowanych węgli aktywnych decydują przede wszystkim ich właściwości sorpcyjne ocenie takiej poddano dwie wybrane grupy zregenerowanych węgli aktywnych. Pierwszą grupę stanowiły zregenerowane węgle aktywne, pochodzące ze zużytego katalizatora syntezy octanu winylu $K_{OW}-W_{ztech}$. Natomiast drugą grupę stanowiły zregenerowane węgle aktywne, pochodzące z zestarzałego katalizatora chromowo-miedziowego KS-z. Jako układ porównawczy wybrano świeży handlowy węgiel aktywny o symbolu WDex, powszechnie wykorzystywany jako sorbent do oczyszczania wód i ścieków.

12.1. Sorpcja jonów Zn(II) z roztworów wodnych na zregenerowanych węglach aktywnych

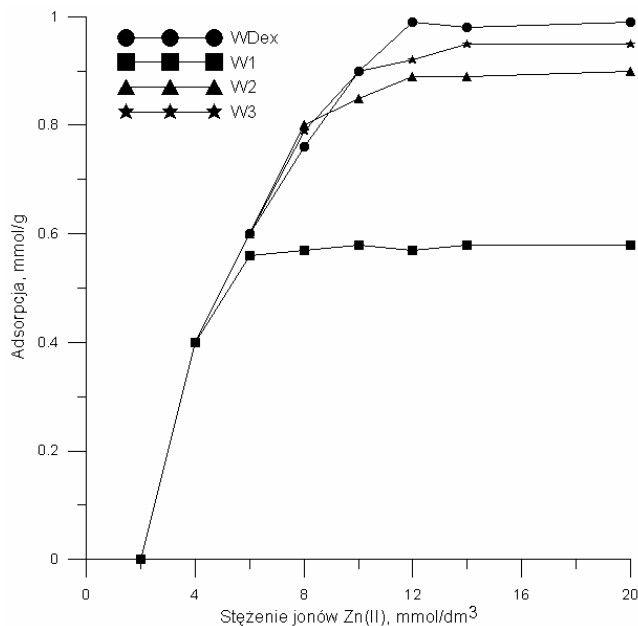
W tabeli 12.1 przedstawiono zestawienie warunków regeneracji węgla aktywnego ze zużytego katalizatora $K_{OW}-W_{ztech}$ prowadzące do pozyskania sorbentu o najkorzystniejszej strukturze porowatej. Jak wykazano, w przypadku regeneracji prowadzonej drogą klasycznej ekstrakcji rozpuszczalnikami organicznymi i ługowania roztworem kwasu solnego z powierzchni zużytego katalizatora można usunąć do 72,3% związków cynku oraz część związków organicznych. W efekcie uzyskuje się węgiel aktywny W1 o powierzchni właściwej wynoszącej $540 \text{ m}^2/\text{g}$, całkowitej objętości porów $0,45 \text{ cm}^3/\text{g}$ i zawartości popiołu 18,9% wag. Natomiast w przypadku realizacji procesu regeneracji z wykorzystaniem w pierwszym etapie CO_2 w stanie nadkrytycznym, a następnie roztworu kwasu solnego, obserwuje się zdecydowany wzrost skuteczności usuwania związków cynku do poziomu 93,7% oraz substancji organicznych. Prowadzi to do pozyskania węgla aktywnego W2 o powierzchni właściwej $986 \text{ m}^2/\text{g}$, całkowitej objętości porów wynoszącej $0,72 \text{ cm}^3/\text{g}$ i zawartości popiołu na poziomie 8,6% wag. Parametry tego węgla są porównywalne z parametrami węgla aktywnego WDex, którego powierzchnia właściwa wynosi $1050 \text{ m}^2/\text{g}$, całkowita objętość porów $0,68 \text{ cm}^3/\text{g}$. Trzeci z ocenianych węgli aktywnych W3 pozyskano w wyniku ługowania $K_{OW}-W_{ztech}$ roztworem 1:1 HNO_3 w obecności energii mikrofal. Węgiel ten charakteryzuje się powierzchnią właściwą wynoszącą $880 \text{ m}^2/\text{g}$, objętością porów $0,60 \text{ cm}^3/\text{g}$ i zawartością popiołu 13,9% wag.

Na zregenerowanych węglach aktywnych przeprowadzono proces sorpcji jonów Zn(II) z roztworów wodnych o pH 4 – 6 [308]. Jak wskazują dane literaturowe [64, 309], taki odczyn roztworu w przypadku sorpcji jonów cynku na węglu aktywnym

uznany jest za optymalny. Z przedstawionych na rysunku 12.1 izoterm sorpcji wynika, że zdolność sorpcyjna zregenerowanych węgli aktywnych pozostaje w bezpośrednim związku ze stopniem regeneracji wyrażonym poprzez wielkość ich powierzchni właściwej. Najniższą pojemnością sorpcyjną względem jonów Zn(II) charakteryzuje się węgiel aktywny W1 o najmniejszym stopniu usunięcia związków cynku, jak i substancji organicznych, czego efektem jest mała powierzchnia właściwa i objętość porów. Sorpcja jonów Zn(II), wynosząca dla węgla W1 0,58 mmol/g, jest zbyt mała, aby możliwe było jego ponowne wykorzystanie jako sorbenta. Natomiast zregenerowane węgle aktywne W2 i W3 charakteryzują się zdolnością sorpcyjną porównywalną z wynikiem uzyskanym dla węgla handlowego WDex (1 mmol/g).

Tabela 12.1. Zestawienie procedur regeneracji węgla aktywnego ze zużytego katalizatora syntezy octanu winylu KOW-z, stopień usunięcia związków cynku oraz parametry zregenerowanych węgli aktywnych w porównaniu z handlowym węglem WDex

Symbol próbki	Warunki regeneracji	Stopień usunięcia związków cynku, %	Symbol zregenerowanego węgla aktywnego	Powierzchnia właściwa zregenerowanego węgla aktywnego, m ² /g	Całkowita objętość porów, cm ³ /g	Zawartość popiołu, %
Kow-W _{ztech}	Wstępne ogrzewanie z rozpuszczalnikami organicznymi, a następnie ługowanie roztworem kwasu HCl	72,3	W1	540	0,45	13,8
	Ekstrakcja CO ₂ w stanie nadkrytycznym, a następnie ługowanie roztworem kwasu HCl	93,7	W2	990	0,72	8,6
	Ługowanie roztworem 1:1 HNO ₃ wspomaganie energią mikrofal	94,7	W3	880	0,60	13,9
WDex	–	–	–	1050	0,68	21,3



Rys. 12.1. Porównanie adsorpcji jonów Zn(II) z roztworów wodnych na zregenerowanych węglach aktywnych i handlowym węglu aktywnym WDex w zależności od stężenia roztworu, wg [308]

Pojemność sorpcyjna tych węgli wynosiła odpowiednio 0,90 mmol/g dla węgla W2 i 0,95 mmol/g dla węgla W3. Dobre zdolności sorpcyjne węgla aktywnego W2 są najprawdopodobniej efektem odsłonięcia, w procesie ekstrakcji nadkrytycznym CO₂, porów dostępnych dla jonów Zn(II). Natomiast zdolności sorpcyjne węgla W3 wynikają zarówno z odsłonięcia powierzchni nośnika węglowego, jak i charakteru chemicznego powierzchni. Zastosowana w przypadku węgla W3 procedura regeneracji roztworem kwasu utleniającego przy współdziałaniu energii mikrofal i w układzie zamkniętym zapewniła zarówno usunięcie resztek fazy aktywnej, jak i frakcji organicznej. Jednocześnie regeneracja ta przebiegała w warunkach tworzenia się na powierzchni zregenerowanego węgla tlenowych grup funkcyjnych sprzyjających sorpcji jonów metalu.

12.2. Sorpcja p-chlorofenolu z roztworów wodnych na zregenerowanych węglach aktywnych

W tabeli 12.2 przedstawiono zestawienie procedur regeneracji węgla aktywnego będącego nośnikiem katalizatora KS-z, które zapewniają maksymalne usunięcie metali i pozyskanie sorbentu o dużej powierzchni właściwej i liczbie jodowej. Parametry te wskazują na możliwość wykorzystania węgla aktywnych do sorpcji zanieczyszczeń

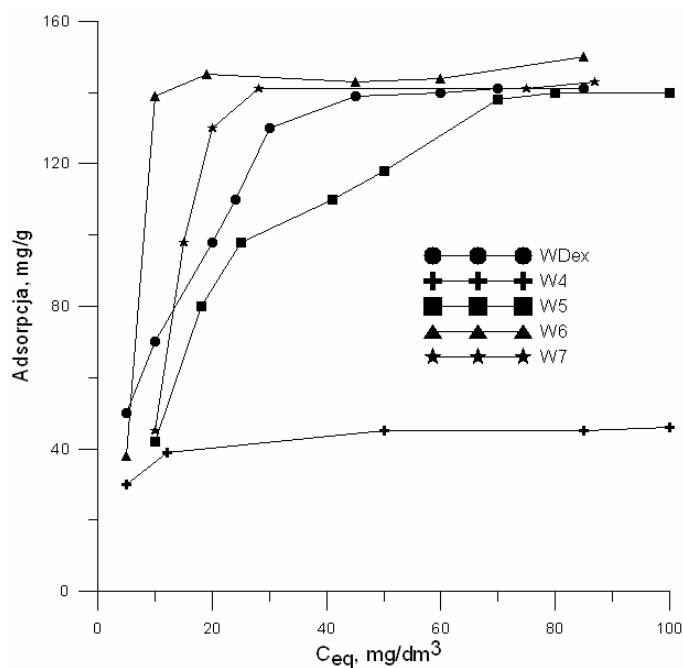
organicznych z roztworów wodnych. Dla porównania przedstawiono również efekt regeneracji w przypadku, gdy jako roztwór ługujący zastosowano wodę destylowaną w temperaturze wrzenia. W tych warunkach usunięciu ulega zaledwie ok. 30% metali, ale powierzchnia właściwa tak zregenerowanego węgla aktywnego W4 wynosi 980 m²/g, a liczba jodowa 790 mg/g. Te parametry pozwalają przypuszczać, że węgiel ten, pomimo obecności metali, może być dobrym sorbentem substancji organicznych z roztworów wodnych.

Znacznie skuteczniejszymi metodami regeneracji węglowego nośnika zestarzonego katalizatora KS-z jest ługowanie rozcieńczonym roztworem kwasu HNO₃ 1:1 zarówno z wykorzystaniem energii mikrofal o częstotliwości 2450 MHz (węgiel aktywny W5), jak i w temperaturze 298 K z równoczesną elektrolizą miedzi (węgiel aktywny W6). Ta procedura regeneracji zapewnia usunięcie 97-98% związków miedzi i 66-67% związków chromu. Powierzchnia właściwa węgli aktywnych W5 i W6 wynosi 1030-1050 m²/g, a liczba jodowa 960 mg/g. Najskuteczniejszą metodą regeneracji jest z punktu widzenia usunięcia fazy aktywnej katalizatora ługowanie roztworem 0,05M H₂SO₄ w obecności ultradźwięków o częstotliwości 35 kHz. W tych warunkach stopień usunięcia Cu wynosi 98,9%, a Cr 78,3%.

Dla zregenerowanych węgli aktywnych wyznaczono izotermy sorpcji p-chlorofenolu [310], jako przykładu zanieczyszczenia często występującego w wodach i ściekach. Dane literaturowe [311] wskazują, że fenol, jak i jego pochodne, najlepiej sorbuje się na węglach aktywnych w postaci niezdysonowanej, dlatego też proces sorpcji prowadzono z roztworu o pH 4-6. Przebieg izoterm przedstawiono na rysunku 12.2. Różny kształt izoterm może wskazywać (choć nie było to przedmiotem badań) na zróżnicowany mechanizm sorpcji p-chlorofenolu na zregenerowanych węglach aktywnych, co jest konsekwencją zastosowania odmiennych procedur regeneracji. Niemniej jednak pojemność sorpcyjna zregenerowanych węgli aktywnych W5, W6 i W7, wynosząca 140-150 mg/g, jest porównywalna z pojemnością sorpcyjną węgla handlowego WDex. Zdecydowanie najmniej wydajnie (ok. 40 mg/g) przebiega proces sorpcji p-chlorofenolu na węglu W4, pomimo jego dużej powierzchni właściwej. Wynik ten potwierdza, że obecność związków metali zmienia charakter chemiczny powierzchni węgla w kierunku zasadowym, jak i prawdopodobnie obniża efekt oddziaływań elektronów π węgla aktywnego i pierścienia aromatycznego, które mają wpływ na proces sorpcji fenoli na węglach aktywnych. Jednocześnie w roztworze po sorpcji stwierdzono obecność jonów Cu(II), Cr(III) i Cr(VI), czego nie zaobserwowano w przypadku pozostałych węgli aktywnych W5-W7. Potwierdza to wcześniejszy wniosek, że usunięcie ponad 90% związków metali obecnych na powierzchni katalizatora KS-z prowadzi do odzyskania węgla aktywnego o dobrych właściwościach sorpcyjnych.

Tabela 12.2. Zestawienie procedur regeneracji węgla aktywnego z zestarzałego katalizatora KS-z oraz charakterystyka zregenerowanych węgli aktywnych

Procedura regeneracji	Stożenie usunięcia metalu, %		Symbol zregenerowanego węgla aktywnego	Powierzchnia właściwa, m ² /g	Liczba jodowa, mg/g
	Cu	Cr			
H ₂ O, 373K	32,7	28,5	W4	980	790
HNO ₃ 1:1, 2450 MHz (60% mocy, 5 min), płukanie H ₂ O	97,3	67,4	W5	1050	960
Ługowanie HNO ₃ 1:400 z równoczesną elektrolizą miedzi	98,2	66,3	W6	1030	960
0,05M H ₂ SO ₄ , 35 kHz, (100% mocy generatora), 298K, 60 min	98,9	78,3	W7	980	960



Rys. 12.2. Porównanie izoterm sorpcji p-chlorofenolu z roztworów wodnych na zregenerowanych węglach aktywnych oraz węgla handlowym WDex, wg [310]

13. Zastosowanie zregenerowanego węgla aktywnego do unieszkodliwiania odpadów

Jedną z metod unieszkodliwiania odpadów niebezpiecznych jest proces stabilizacji i zestalania często oznaczany jako stabilizacja/solidyfikacja (S/S). Metoda ta stosowana jest głównie w odniesieniu do odpadów zawierających metale ciężkie [312-314]. Unieszkodliwianie tych odpadów metodą S/S polega na stabilizacji metali poprzez przeprowadzenie ich w nierozpuszczalne związki, a następnie zestalenie masy odpadów za pomocą spoiwa. Najczęściej wykorzystywanym do tego celu materiałem wiążącym jest cement portlandzki. Metoda S/S praktycznie nie znajduje zastosowania w stosunku do odpadów zawierających substancje organiczne. Wynika to z faktu, że obecność związków organicznych zakłóca mechanizm wiązania i twardnienia cementu. Jak wskazują prezentowane w literaturze wyniki badań [315-319], ten niekorzystny efekt można zdecydowanie ograniczyć poprzez wprowadzenie do odpadów sorbentów, które zwiążą zanieczyszczenia organiczne, a następnie zamknięcie układu odpad-substancje organiczne-sorbent w cementowej matrycy. W przytoczonych powyżej pracach przeanalizowano możliwość zastosowania jako sorbentów zarówno ilów, glin, naturalnych i syntetycznych zeolitów, popiołów lotnych, organicznych polimerów, jak i węgla aktywnych. Zdecydowanie najskuteczniejszym czynnikiem wiążącym okazały się te ostatnie. Pomimo wysokiej skuteczności węgla aktywnego w procesie stabilizacji i zestalania odpadów zanieczyszczonych substancjami organicznymi poważnym ograniczeniem w wykorzystaniu tego sorbenta jest jego wysoki koszt. Problem ten można rozwiązać wykorzystując do procesu S/S zregenerowane węgle aktywne. Takie rozwiązanie zostało zaproponowane przez Zhanga i Bishopa [314], Arafata i in. [315] oraz Hebatpuria i in. [316, 317]. Równocześnie rozwiązanie takie wychodzi naprzeciw problemowi zagospodarowania zużytych węgla aktywnych.

Opierając się na powyższych danych, oceniono przydatność zregenerowanego węgla aktywnego do unieszkodliwiania ziem zanieczyszczonych związkami organicznymi na przykładzie piasku zanieczyszczonego p-chlorofenolem [318]. Do badań wybrano zregenerowany węgiel aktywny pochodzący z zestarzałego katalizatora chromowo-miedziowego KS-z. Jako metodę regeneracji wybrano proces ługowania w roztworze kwasu siarkowego(VI) w temp. pokojowej przy wykorzystaniu działania ultradźwięków (pkt 5 tab. 7.7). Metoda ta zapewnia wysoki stopień wyługowania metali z zestarzałego katalizatora i jest najskuteczniejsza w odniesieniu do usuwania związków chromu. Równocześnie, jak wykazano, możliwe jest całkowite odzyskanie miedzi drogą elektrolizy z roztworu po ługowaniu. Izoterma sorpcji p-chlorofenolu z roztworu wodnego (rys. 12.2) wskazuje, że zregenerowany węgiel aktywny posiada zdolność sorpcyjną względem tej substancji wynoszącą ok. 140 mg/g.

W przypadku unieszkodliwiania odpadów metodą stabilizacji i zestalania z wykorzystaniem cementu portlandzkiego istotnym zagadnieniem jest wpływ substancji organicznych na proces wiązania zaprawy. Proces ten jest wynikiem reakcji hydrolizy i hydratacji, jakim ulegają składniki klinkieru w reakcji z wodą. Ostatecznie składnikami stwardniałych zapraw cementowych są: uwodniony krzemian wapnia o zmiennym składzie i ogólnym wzorze $m\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (oznaczanym jako CSH), wodorotlenek wapnia, uwodnione gliniany wapnia, uwodnione żelaziany wapnia oraz sole podwójne utworzone przez glinian wapnia z innymi solami wapnia [319-321]. Obecność substancji organicznych w zestalonych odpadach zakłóca przebieg reakcji hydratacji i hydrolizy, co zmienia zarówno czas wiązania cementu, jak i parametry wytrzymałościowe zaprawy cementowej. W tabeli 13.1 przedstawiono wpływ obecności p-chlorofenolu oraz węgla aktywnego na proces wiązania cementu. Jak wskazują uzyskane wyniki obecność substancji organicznych w sposób znaczący opóźnia proces wiązania. Czas wiązania cementu C_0 wynosił 120 min, natomiast w obecności p-chlorofenolu w ilości 1 mg/g cementu czas ten wydłuża się do 240 min. Jednak dalszy wzrost stężenia substancji organicznych nie wnosi już znaczących zmian. Wydłużenie czasu wiązania cementu, w analizowanym przypadku, jest prawdopodobnie wynikiem wiązania jonów Ca^{2+} przez p-chlorofenol, co sprzyja rozpuszczaniu obecnemu w zaprawie CaSO_4 , a tym samym wzrostowi stężenia jonów SO_4^{2-} i tworzeniu się ettryngitu ($\text{Ca}_6\text{Al}_2[(\text{OH})_4\text{SO}_4]_3\cdot 24\text{H}_2\text{O}$). Interesujące jest jednak to, że wprowadzony do układu cement-woda-p-chlorofenol węgiel aktywny drastycznie skraca czas wiązania. Dodatek 0,5% wag. węgla aktywnego do układu cement-woda-p-chlorofenol (1 mg/g cementu) powoduje skrócenie czasu wiązania cementu o 30 min w stosunku do próbki C_0 . Wzrost zawartości węgla aktywnego w masie cementu do 2,5% wag. skraca czas wiązania do 55 min. Skrócenie czasu wiązania cementu po wprowadzeniu węgla aktywnego można wyjaśnić zarówno wiązaniem p-chlorofenolu, jak i przyspieszeniem krystalizacji (węgiel spełnił rolę zarodków krystalizacji).

Tabela 13.1. Wpływ obecności p-chlorofenolu oraz węgla aktywnego na czas wiązania cementu, wg [318]

Symbol próbki	Stężenie p-chlorofenolu mg/g cementu	Zawartość węgla aktywnego % wag.	Czas wiązania min
C_0	-	-	120
C_1	1	-	240
C_2	2	-	260
C_3	1	0,5	90
C_4	1	1,0	80
C_5	1	2,5	55

W dalszym etapie badań poddano piasek zanieczyszczony p-chlorofenolem zestawieniu za pomocą cementu portlandzkiego, a następnie wykonano test ługowania. Należy podkreślić, że stężenia substancji zanieczyszczającej w unieszkodliwianym piasku znacznie przekraczają wartość dopuszczalną dla gleb na terenach uprzemysłowionych wynoszącą dla sumy chlorofenoli 10 mg/kg.s.m [322]. Jak wynika z danych zaprezentowanych w tabeli 13.2, wraz ze wzrostem stężenia p-chlorofenolu w unieszkodliwianym piasku od 0,32 mg/g do 1,28 mg/g (próbki Z₁-Z₃) rośnie stopień jego wylugowania odpowiednio od ponad 30% do ok. 70% początkowej zawartości niezależnie od środowiska, w którym umieszczono zestawiony odpad. Nieznacznie wyższe wyniki ługowania obserwowano w środowisku kwaśnym, co jest oczywiste, ponieważ w tym środowisku zachodzi równocześnie korozja materiału wiążącego [319]. Należy jednak zaznaczyć, że aby uzyskać pH 5,5 roztworu ługującego konieczne było zastosowanie wyjściowego roztworu kwasu o pH 2,8 oraz ciągła korekta odczynu, co zwiększało efekt korozji. Taka sytuacja w środowisku naturalnym praktycznie nigdy nie ma miejsca, a gdyby się zdarzyła to zagrożeniem byłoby zakwaszenie, a nie obecność substancji organicznej. Dlatego też istotniejsze są wyniki ługowania przy pH 11, czyli w środowisku, jakie powstaje po zalaniu beleczek wodą. W przypadku próbek Z₁-Z₃ zaobserwowano również, że wraz ze wzrostem stężenia p-chlorofenolu w piasku, wyraźne obniżenie wytrzymałości na zginanie uzyskanych beleczek w stosunku do próbki bez dodatku substancji organicznej, na co wskazuje malejąca wartość siły, przy której następuje zniszczenie beleczek (tab. 13.3).

Zaprezentowane powyżej wyniki ługowania wskazują, że unieszkodliwianie piasku zanieczyszczonego p-chlorofenolem na drodze jego zestawienia cementem portlandzkim jest procesem nieskutecznym i nie może mieć zastosowania. Natomiast dodatek 0,5% wag. zregenerowanego węgla aktywnego do piasku zanieczyszczonego p-chlorofenolem w ilości 0,32 mg/g (Z₄) sprawia, że stopień wylugowania tego zanieczyszczenia maleje 7-krotnie w stosunku do próbki bez węgla aktywnego Z₁. Stężenie p-chlorofenolu w roztworze ługującym po 4 dniach wynosiło dla próbki Z₀ 35,09 mg/dm³, natomiast w obecności węgla aktywnego obniża się do poziomu 5,28 mg/dm³. Wzrost zawartości węgla aktywnego do 2,5% wag. w zestawianym piasku obniża efektywność ługowania ponad 20-krotnie w stosunku do próbki Z₀. Uzyskane wyniki ługowania potwierdzają wysoką zdolność sorpcyjną zregenerowanego węgla aktywnego względem p-chlorofenolu nawet w tak silnie zasadowym środowisku jak w przypadku warunków zadanych w pracy. Należy zauważyć, że nie stwierdzono istotnego wpływu pH roztworu ługującego na efektywność ługowania p-chlorofenolu z analizowanej matrycy.

Równie wysoki stopień stabilizacji p-chlorofenolu w zaprawie cementowej uzyskano w przypadku, gdy stężenie tego zanieczyszczenia w piasku było dwukrotnie wyższe i wynosiło 0,64 mg/g (Z₇, Z₈). Natomiast wzrost ilości dodanego węgla aktywnego do 5% i 10% wag. (Z₉, Z₁₀) prowadzi praktycznie do całkowitego ograniczenia procesu ługowania. W przypadku próbki Z₁₀ nie zaobserwowano efektu ługowania p-chlorofenolu do roztworu niezależnie od odczynu czynnika ługującego.

Niestety, ten korzystny efekt „unieruchomienia” p-chlorofenolu w scementowanej matrycy jest pozorny, ponieważ wraz ze wzrostem ilości wprowadzonego węgla aktywnego obserwuje się drastyczne obniżenie wytrzymałości mechanicznej uformowanych beleczek (próbka Z_{10} rozpadała się w dłoniach). Niemniej jednak wyniki uzyskane dla próbki Z_4 są w pełni satysfakcjonujące. Dzięki obecności niewielkiej ilości węgla aktywnego (0,5% wag.) proces ługowania p-chlorofenolu ze scementowanego piasku uległ istotnemu ograniczeniu, natomiast parametry wytrzymałościowe uformowanych beleczek praktycznie nie zmieniły się (tab. 13.3).

Przedstawione w tabeli 13.2 wyniki testu ługowania p-chlorofenolu z matrycy cementowej wskazują, że z upływem czasu (badania wykonywano po 7, 14 i 28 dniach) stężenie p-chlorofenolu w roztworze ługującym maleje. Ponieważ zarówno objętość roztworów ługujących, jak i ich odczyn były utrzymywane na tym samym poziomie, można wnioskować, że proces ługowania substancji organicznych zachodzi najintensywniej w pierwszym okresie i maleje lub całkiem zanika w czasie. Efekt ten może być przypisany sorpcji p-chlorofenolu zarówno na węglu aktywnym, jak i w formującej się masie cementu. Natomiast malejące stężenie p-chlorofenolu w roztworze ługującym może być przypisane dyfuzji do atmosfery w warunkach eksperymentu (układ otwarty).

Z uwagi na to, że proces unieszkodliwiania piasku zanieczyszczonego p-chlorofenolem metodą S/S z udziałem cementu zachodzi w środowisku zasadowym sprawdzono, czy w tym przypadku można bezpośrednio wykorzystać jako sorbent zestarzały katalizator KS-z, bez konieczności regeneracji węgla aktywnego drogą usuwania metali z powierzchni katalizatora. W środowisku zasadowym większość metali ciężkich tworzy trudno rozpuszczalne wodorotlenki i to właśnie ta reakcja jest wykorzystywana w przypadku unieszkodliwiania odpadów zanieczyszczonych metalami ciężkimi metodą S/S z udziałem cementu jako materiału wiążącego. Niestety, zarówno wodorotlenek miedzi, jak i wodorotlenek chromu wykazują właściwości amfoteryczne i ulegają rozpuszczeniu tworząc hydroksochromiany(III) i hydroksomiedziany(II) [280]. Badania oceny możliwości zastosowania zestarzałego katalizatora KS-z w procesie solidyfikacji i zestalania piasku zanieczyszczonego p-chlorofenolem (0,32 mg/g) z użyciem cementu portlandzkiego przedstawiono w tabeli 13.4. Jak przewidywano, wyniki tych badań (próbki Z_{11} - Z_{13}) wskazują, że bezpośrednie wykorzystanie w procesie S/S zestarzałego katalizatora chromowo-miedziowego bez wcześniejszego usunięcia metali nie jest możliwe. Świadczy o tym obecność jonów chromu w roztworze ługującym. Nawet przy bardzo niskim udziale katalizatora KS-z (Z_{11}) w ilości 0,5% wag., przy którym obserwuje się zadowalający efekt sorpcyjny względem p-chlorofenolu, porównywalny z wynikiem uzyskanym dla próbki z dodatkiem zregenerowanego węgla aktywnego (Z_4), stężenie chromu w roztworze ługującym o pH 11 wynosi 0,98 mg/dm³. Wzrost zawartości katalizatora KS-z w zestalonym piasku do poziomu 2,5% wag. (Z_{13}) obniża efektywność ługowania p-chlorofenolu równie skutecznie jak zregenerowany węgiel aktywny. Stężenie tej substancji w roztworze ługującym dla próbki Z_{13} wynosiło 1,31 mg/dm³, a dla

próbki Z_6 $1,51\text{mg}/\text{dm}^3$. Niestety, równocześnie obserwuje się wzrost stężenia jonów chromu(III) w roztworze ługującym. Pomimo że stężenie tego metalu w roztworze ługującym jest niższe od dopuszczalnego wg testu TCLP ($5,0\text{ mg}/\text{dm}^3$ [279]) i nie stwierdzono obecności jonów miedzi, to sam fakt obecności jonów chromu w tych warunkach jest niepokojący. Dla porównania przeprowadzono proces ługowania próbek Z_{11} - Z_{13} w środowisku kwaśnym o pH 5,5 i jak przewidywano zarówno ługowanie p-chlorofenolu jak i metali przebiegało z jeszcze większą wydajnością. Dodatkowo w tych warunkach obserwuje się również proces ługowania miedzi z matrycy stałej do roztworu. Uzyskane wyniki jednoznacznie wskazują, że zastosowanie w procesie S/S węgla aktywnego nasyconego metalami ciężkimi wymaga jego wcześniejszej regeneracji.

W celu wyjaśnienia roli węgla aktywnego w procesie S/S piasku zanieczyszczonego p-chlorofenolem za pomocą cementu portlandzkiego wykonano dla próbek Z_1 , Z_4 - Z_6 zdjęcia w mikroskopie skaningowym powierzchni odkrytej po przełamaniu uformowanych belek oraz przeprowadzono analizę pierwiastkową najbardziej charakterystycznych obszarów. Jak wynika z rysunków 13.1-13.3, morfologia obserwowanych powierzchni zmienia się wraz z ilością wprowadzonego węgla aktywnego. Zróżnicowanie to dowodzi, że wprowadzenie do zaprawy cementowej obcych substancji istotnie zakłóca przebieg reakcji hydratacji i hydrolizy odpowiedzialnych za proces wiązania i twardnienia cementu. Obserwując przełam belki próbki Z_1 , zawierającej piasek zanieczyszczony p-chlorofenolem ($32\text{ mg}/\text{g}$), stwierdzono obecność dużych ilości kryształów ettryngitu (co potwierdza analiza rentgenograficzna (rys. 13.1)) oraz niewielki udział amorficznego żelu C-S-H, charakterystycznego dla zaprawy wykonanej z cementu portlandzkiego. Obraz ten jest zgodny z obserwowanym wydłużeniem czasu wiązania cementu po dodaniu p-chlorofenolu, który wchodzi w reakcje z jonami wapnia i może być wiązany w sole podwójne z glinianami wapnia [320]. Obecność 1,0% wag. węgla aktywnego w zanieczyszczonym piasku (Z_5) drastycznie zmienia obraz zaprawy cementowej. Jak przedstawiono na rysunku 13.2, w obszarze obserwacji wzrasta udział amorficznej, zbitej fazy C-S-H, która w licznych miejscach jest skorodowana. Równocześnie zmniejsza się udział ettryngitu i pojawiają się kryształy portlandytu. Obserwowane w tej zaprawie kryształy ettryngitu przybierają bardziej włóknistą formę. Jak podano w pracy [319] obraz taki jest typowy dla spoiwowej zaprawy z cementu portlandzkiego. Wynik ten potwierdza wcześniejsze obserwacje, że węgiel aktywny skutecznie wiąże p-chlorofenol, ale niestety, jak wykazano wcześniej, on sam zmienia parametry wytrzymałościowe zaprawy cementowej (tab. 13.3). Z tego też względu dodatek sorbenta węglowego w cementowanym piasku nie powinien przekraczać 2,5% wag.

Tabela 13.2. Ocena skuteczności unieszkodliwiania piasku zanieczyszczonego p-chlorofenolem w procesie stabilizacji i solidyfikacji z wykorzystaniem zregenerowanego węgla aktywnego oraz cementu portlandzkiego, wg [318]

Symbol próbki	Stężenie p-chloro-fenolu, mg/g piasku	Dodatek zregenerowa nego węgla aktywnego, % wag.	Stężenie p-chlorofenolu w roztworze ługującym, mg/dm ³									
			Roztwór o pH 11					Roztwór o pH 5,5				
			4 dni		14 dni		28 dni		4 dni		28 dni	
Z ₀	-	-	Stężenie, mg/dm ³	Stopień wyłu-gowania, %	Stężenie, mg/dm ³	Stężenie, mg/dm ³	Stężenie, mg/dm ³	Stężenie, mg/dm ³	Stężenie, mg/dm ³	Stężenie, mg/dm ³	Stopień wyługowania, %	Stężenie, mg/dm ³
Z ₁	0,32	-	35,09	32,8	28,42	10,87	38,64	36,1	14,32			
Z ₂	0,64	-	101,69	47,3	67,82	35,72	116,85	54,3	49,63			
Z ₃	1,28	-	298,85	69,5	176,48	124,52	315,83	73,4	145,71			
Z ₄	0,32	0,5	5,28	4,9	4,49	3,07	5,96	5,6	2,35			
Z ₅		1,0	2,61	2,4	1,82	1,32	2,98	2,8	1,32			
Z ₆		2,5	1,51	1,4	0,46	nw	nw	1,66	1,6	nw		
Z ₇	0,64	1,0	14,48	6,7	7,54	6,31	11,74	5,5	6,33			
Z ₈		2,5	4,20	1,9	1,55	1,30	4,2	1,9	1,27			
Z ₉		5,0	0,93	0,4	0,67	0,40	1,40	0,6	nw			
Z ₁₀		10,0	nw	-	nw	nw	nw	-	nw			

nw – nie stwierdzono obecności p-chlorofenolu w roztworze

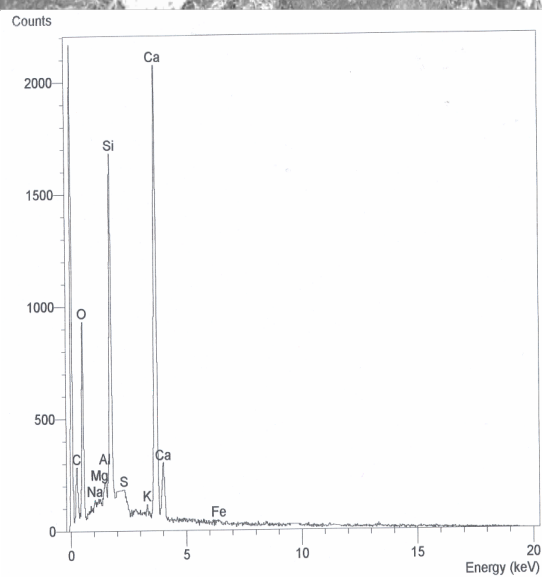
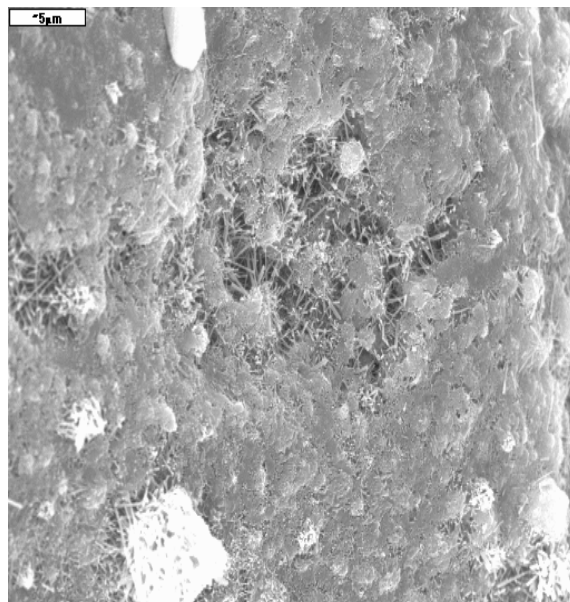
Tabela 13.3. Wpływ obecności substancji organicznych oraz węgla aktywnego na własności mechaniczne belek o wymiarach 6cm x 1cm x 1cm uformowanych z zanieczyszczonego piasku i cementu portlandzkiego, wg [318]

Symbol próbki	Stężenie p-chlorofenolu mg/g piasku	Dodatek zregenerowanego węgla aktywnego, % wag.	Siła zginająca, N
Z ₀	-	-	230
Z ₁	0,32	-	249
Z ₂	0,64	-	185
Z ₃	1,28	-	165
Z ₄	0,32	0,5	222
Z ₅		1,0	191
Z ₆		2,5	160
Z ₇	0,64	1,0	175
Z ₈		2,5	90
Z ₉		5,0	83

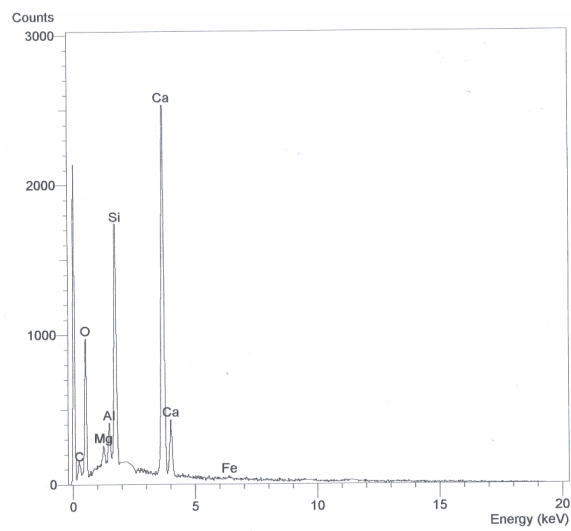
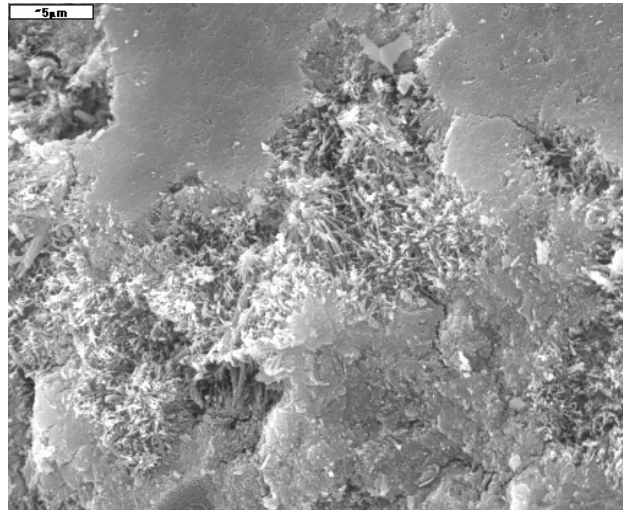
Tabela 13.4. Ocena możliwości zastosowania zestarzonego katalizatora chromowo-miedziowego KS-z w procesie solidyfikacji/stabilizacji piasku zanieczyszczonego p-chlorofenolem z użyciem cementu portlandzkiego, wg [318]

Symbol próbki	Stężenie p-chlorofenolu, mg/g piasku	Zawartość KS-z, % wag.	Stężenie substancji w zależności od odczynu roztworu ługującego					
			pH 11			pH 5,5		
			Stężenie p-chlorofenolu, mg/dm ³	Stężenie jonów Cu(II), mg/dm ³	Stężenie jonów Cr(III), mg/dm ³	Stężenie p-chlorofenolu, mg/dm ³	Stężenie jonów Cu(II), mg/dm ³	Stężenie jonów Cr(III), mg/dm ³
Z ₁₁	0,32	0,5	6,25	nw	0,98	7,43	1,15	1,48
Z ₁₂		1,0	3,42	nw	1,82	2,78	1,97	2,73
Z ₁₃		2,5	1,31	nw	3,02	1,8	2,43	3,42

nw – nie stwierdzono obecności analizowanej substancji w roztworze



Rys. 13.1. Obraz zaprawy cementowej w obecności p-chlorofenolu (32 mg/g) – próbka Z₁ (x 3500).



Rys. 13.2. Obraz zaprawy cementowej w obecności p-chlorofenolu (32 mg/g) i węgla aktywnego (1,0% wag) – próbka Z₅ (x 3500)

Uzyskane wyniki obserwacji w mikroskopie skaningowym zapraw cementowych z udziałem piasku zanieczyszczonego p-chlorofenolu i węgla aktywnego są całkowicie zgodne z wynikami ługowania (tab. 13.2) i potwierdzają, że węgiel aktywny skutecznie adsorbuje p-chlorofenol i zwiększa hydratację cementu, co jest korzystne dla procesu wiązania zaprawy. Jednak w zbyt dużej ilości (powyżej 1% wag.), głównie ze względu na swoje hydrofobowe właściwości niszczy strukturę fazy C-S-H i prowadzi do jej korozji. Z tego samego względu popioły zawierające niespalone drobiny węgla nie mogą być dodawane do zapraw cementowych przy produkcji materiałów budowlanych [321].

Przedstawione w pracy wyniki badań wskazują, że można zastosować proces stabilizacji i zestalania do unieszkodliwiania piasków (ziem) zanieczyszczonych p-chlorofenolem. Wymaga to jednak obecności węgla aktywnego, który skutecznie wiąże zanieczyszczenia organiczne i tym samym ogranicza ich ługowanie z matrycy cementowej. Dodatek węgla aktywnego nie może przekraczać 2,5% wag., ponieważ wpływa to niekorzystnie na wytrzymałość uzyskanego ciała stałego. Jako sorbent można z powodzeniem zastosować zregenerowany węgiel aktywny odzyskany z zestarełego katalizatora chromowo-miedziowego na drodze ługowania roztworem kwasu siarkowego(VI).

14. Podsumowanie

Każda działalność człowieka w sferze wytwórczej wymaga wkładu substratów, a efektem działania jest produkt, któremu, niestety, towarzyszy określony odpad. To właśnie odpady są dziś jednym z największych problemów środowiskowych, a ich unieszkodliwianie poprzez zagospodarowanie jest jednym z trudniejszych, a zarazem najważniejszych zadań stojących przed inżynierią środowiska. W zaprezentowanej pracy zwrócono uwagę na problem zagospodarowania zużytych węgla aktywnych. Jest to zagadnienie, które dopiero nabiera istotnego znaczenia. Wynika to z faktu, że z jednej strony obserwuje się postępujący wzrost wykorzystania węgla aktywnych, szczególnie w obszarze ochrony środowiska, a z drugiej strony zaostrzeniu ulegają przepisy dotyczące postępowania z odpadami. Równocześnie, pomimo rosnącego zastosowania węgla aktywnych jako sorbentów i katalizatorów, brak jest wiarygodnych danych, co do ilości i jakości powstających w tym obszarze odpadów. Przyczyn tego należy upatrywać w dużym rozproszeniu obszarów zastosowania węgla aktywnych oraz w tym, że często ich zużycie w jednostkowym procesie jest małe i w wielu przypadkach pozostaje tajemnicą procesu technologicznego.

Należy jednak podkreślić, że zgodnie z ustawą o odpadach (DzU 01.62.628 z późn. zm.) właściwy kierunek postępowania z odpadami to minimalizacja ich ilości, recykling, a dopiero w ostateczności spalanie lub składowanie. Takie podejście do kwestii zużytych węgla aktywnych wskazuje, że należy dążyć do jak najszerzej realizowanej regeneracji. Tym bardziej, że węgle aktywne mogą być poddawane wielokrotnej obróbce nie tracąc swoich właściwości sorpcyjnych, jonowymiennych i katalitycznych. Przy czym metody regeneracji powinny być dostosowane również do potrzeb tzw. małych instalacji, w których zużycie węgla aktywnych w jednostkowych procesach jest niewielkie lub też odpady te powstają okresowo.

Na podstawie danych literaturowych można stwierdzić, że obecnie proces regeneracji realizowany jest w skali przemysłowej jedynie w stosunku do węgla aktywnych zanieczyszczonych substancjami organicznymi. Węgłe te poddawane są regeneracji termicznej, prowadzonej głównie pod kątem odtworzenia ich pierwotnych zdolności sorpcyjnych. Jednak z uwagi na istotne ograniczenia procesu regeneracji termicznej (np. jest on ekonomicznie opłacalny jedynie w przypadku dużych instalacji, nie może być stosowany w przypadku węgla aktywnych nasyconych związkami metali, lub gdy uwalniane substancje mogą być korozyjne w stosunku do instalacji), prowadzone są badania nad możliwością wykorzystania do regeneracji węgla aktywnych metody chemicznych, jak: ługowanie, ekstrakcja, utlenianie katalityczne, katalityczna redukcja, metody elektrochemiczne oraz metody biologiczne.

W prezentowanej pracy obiektem zainteresowania były zagadnienia dotyczące możliwości regeneracji zużytych granulowanych węgla aktywnych wykorzystywanych jako nośniki metali lub katalizatorów, w których fazę aktywną stanowiły metale ciężkie lub ich związki oraz katalizatory otrzymane na bazie węgla aktywnego.

Należy podkreślić, że regeneracja tej grupy zużytych węgla aktywnych zasadniczo nie była dotychczas przedmiotem badań. Jednocześnie odpady te, ze względu na stosunkowo wysoką, sięgającą nawet kilkunastu procent masy odpadów, zawartość metali, jak i z uwagi na granulowany węgiel aktywny, który może być po odpowiedniej obróbce ponownie wykorzystany, należy traktować jako cenny surowiec wtórny. Z tego też względu podjęcie badań nad możliwością regeneracji zużytych węgla aktywnych nasyconych metalami lub ich związkami jest jak najbardziej zasadne.

Na podstawie przeprowadzonych badań własnych wykazano, że regeneracja chemiczna zużytych węgla aktywnych nasyconych metalami przy odpowiednim doborze warunków i czynników ługujących daje zadowalające wyniki, ale ma też swoje ograniczenia. Przede wszystkim dla uzyskania maksymalnego efektu usunięcia substancji zalegających na powierzchni zużytych węgla aktywnych konieczne jest długotrwałe ogrzewanie w środowisku roztworów ługujących, konsekwencją czego jest duże zużycie odczynników, energii, jak i czasu. Metoda ta jest, niestety, nieprzydatna w przypadku regeneracji zużytych węgla aktywnych nasyconych zarówno substancjami organicznymi, jak i związkami metali, których przykładem jest zużyty katalizator syntezy octanu winylu. Z tego też względu podjęto badania nad zwiększeniem efektywności regeneracji poprzez wprowadzenie jako ekstrahentów płynów w stanie nadkrytycznym, jak również wykorzystanie energii mikrofal i ultradźwięków.

Wykazano, że realizując proces ługowania związków metali z powierzchni zużytych węgla aktywnych, w środowisku kwaśnym, w układzie zamkniętym, wykorzystując jako źródło energii promieniowanie mikrofalowe, uzyskuje się wyższy stopień usunięcia związków metali niż w przypadku klasycznego ługowania. Równocześnie proces ten przebiega w krótszym czasie i przy mniejszym zużyciu rozpuszczalników. Efektem końcowym jest zregenerowany węgiel aktywny o dużej powierzchni właściwej i śladowej zawartości metali oraz roztwór ługujący. Niestety, w tak realizowanym procesie regeneracji obserwuje się dość znaczny ubytek masy regenerowanego węgla, co jest efektem częściowego rozkładu matrycy węglowej w warunkach ługowania przy udziale energii mikrofal. Jest to efekt niekorzystny, ale nie powinien być podstawą do negowania tej metody regeneracji. Należy bowiem zwrócić uwagę, że po procesie uzyskuje się zatężony roztwór metali, który stwarza możliwość ich odzyskiwania i dalszego zagospodarowania. Zatem w przypadku, gdy w procesie unieszkodliwiania zużytych węgla aktywnych równie ważne jest odzyskiwanie metali, jak i regeneracja węgla aktywnego, proponowana metoda może znaleźć zastosowanie. Należy równocześnie zwrócić uwagę na możliwość wykorzystania energii mikrofal nie tylko na etapie regeneracji węgla aktywnych, ale również do ich ostatecznego unieszkodliwiania. W przypadku, gdy regeneracja węgla aktywnych jest niemożliwa lub całkowicie nieopłacalna, można, stosując energię mikrofal, doprowadzić do całkowitej destrukcji matrycy węglowej. Jeśli proces ten przebiega w roztworze kwaśnym, to efektem końcowym, w przypadku rozważanej grupy zużytych węgla aktywnych, jest roztwór metali, który może być poddany dalszej obróbce w celu ich odzyskania. W odróżnieniu od unieszkodliwiania tych odpadów

w procesie spalania eliminuje się problem oczyszczania gazów odlotowych oraz unieszkodliwiania popiołów zawierających metale ciężkie. Proces mineralizacji mikrofalowej jest szczególnie korzystny w przypadku unieszkodliwiania węgla aktywnych zawierających metale szlachetne, których przykładem jest badany w pracy katalizator pallad-węgiel aktywny.

Podobny efekt regeneracji zużytego węgla aktywnego nasyconego związkami metali uzyskano w przypadku realizacji procesu ługowania przy współdziałaniu ultradźwięków. Na przykładzie regeneracji węgla aktywnego z zestarzałego katalizatora Cr-Cu-Ag (KS-z) wykazano, że w środowisku rozcieńczonego kwasu siarkowego(VI) w zakresie temp. 298-318 K, w obecności ultradźwięków (35 kHz), z powierzchni węgla aktywnego usuwane jest 98% początkowej zawartości miedzi i ok. 78% chromu oraz znaczna część popiołu. Niestety, również i w tym przypadku proces regeneracji połączony jest ze znaczną stratą masy węgla aktywnego, co jest efektem niszczącego działania pęcherzyków kawitacyjnych tworzących się w roztworze. Ten sam efekt kawitacji, który sprzyja zwiększeniu efektywności ługowania metali z matrycy węglowej równocześnie przyczynia się do korozji powierzchni granul węglowych. Taki efekt regeneracji zużytych węgla aktywnych można uznać za zadowalający w przypadku, gdy istotnym jest przede wszystkim odzysk metali, a straty węgla aktywnego nie będą miały większego znaczenia przy jego dalszym wykorzystaniu lub unieszkodliwianiu.

Dobre efekty regeneracji węgla aktywnego pochodzącego z zestarzałego katalizatora Cr-Cu-Ag uzyskano również łącząc proces ługowania metali roztworem kwasu w temperaturze pokojowej z równoczesną elektrolizą miedzi. Tak realizowany proces regeneracji nie tylko zapewnia wysoki stopień wyługowania miedzi, ale równocześnie umożliwia jej ilościowe wydzielenie z roztworu ługującego. Analogicznie odzyskiwano miedź z roztworów ługujących po regeneracji chemicznej z udziałem mikrofal lub ultradźwięków.

Problem regeneracji zużytych węgla aktywnych nasyconych równocześnie związkami organicznymi, jak i metalami ciężkimi, jest bardziej skomplikowany i wymaga kompleksowego podejścia. Przykładem takich węgla aktywnych są nośniki katalizatorów, jak w przypadku katalizatora syntezy octanu winylu lub katalizatora palladowego wykorzystywanego w procesach uwodornienia związków organicznych. Wymienione zużyte katalizatory zasadniczo nie są poddawane regeneracji, a ich unieszkodliwianie polega na spalaniu lub składowaniu. Na podstawie badań zaprezentowanych w pracy wykazano, że w przypadku obu wymienionych katalizatorów zastosowanie ekstrakcji CO₂ w stanie nadkrytycznym pozwala na skuteczne usunięcie z ich powierzchni substancji organicznych. Równocześnie, w przypadku zużytego katalizatora syntezy octanu winylu wykazano, że usuwane związki organiczne, głównie o budowie polarnej, na tyle silnie modyfikują CO₂ w stanie nadkrytycznym, że wraz z nimi z powierzchni katalizatora usunięte zostają związki cynku. Jest to istotne spostrzeżenie, ponieważ wcześniejsze doniesienia literaturowe wskazywały, że ekstrakcja metali z matryc stałych z użyciem CO₂ w stanie nadkrytycznym wy-

maga wprowadzenia złożonych i drogich modyfikatorów. Przeprowadzone badania wykazały, że w analizowanym przypadku rolę tę spełniły usuwane z powierzchni katalizatora polarne związki organiczne. Podobny efekt zaobserwowano w przypadku, gdy świeży handlowy katalizator syntezy octanu winylu poddano działaniu CO₂ w stanie nadkrytycznym modyfikowanym etanolem jako czynnikiem polarnym.

Zastosowanie do regeneracji węgla aktywnego ze zużytego katalizatora syntezy octanu winylu ekstrakcji CO₂ w stanie nadkrytycznym, a następnie ługowania roztworem kwasu umożliwiło całkowite usunięcie zanieczyszczeń organicznych, jak i resztek fazy aktywnej z powierzchni zużytego katalizatora. Zregenerowany w ten sposób węgiel aktywny charakteryzuje się dobrymi właściwościami sorpcyjnymi i z powodzeniem może być ponownie wykorzystany na przykład jako sorbent jonów metali z roztworów wodnych.

Równie zadowalający efekt uzyskano w przypadku zastosowania ekstrakcji z wykorzystaniem CO₂ w stanie nadkrytycznym do regeneracji zużytego katalizatora węgla aktywny-pallad. Z uwagi na to, że analizowany katalizator otrzymywany jest na bazie pyłowego węgla aktywnego nie rozważa się możliwości regeneracji samego nośnika węglowego. Wykazano, że przyczyną dezaktywacji katalizatora jest zarówno obecność substancji organicznych, jak i zmiana formy chemicznej palladu. Z tego względu zastosowano dwuetapową procedurę regeneracji. Badania wykazały, że w pierwszym etapie regeneracji zużytego katalizatora Pd/AC należy usunąć zalegające na powierzchni związki organiczne. Natomiast w drugim etapie katalizator należy poddać procesowi wygrzewania w atmosferze wodoru, co zapewnia redukcję związków palladu do Pd metalicznego i gwarantuje odtworzenie zdolności katalitycznych. Należy wspomnieć, że redukcja wodorem jest ostatnim etapem preparatyki katalizatora Pd/AC otrzymywanego na skalę przemysłową drogą impregnacji węgla aktywnego solami palladu

W celu usunięcia związków organicznych z powierzchni zużytego katalizatora rozważono ekstrakcję rozpuszczalnikami, jak: metanol, aceton, benzen w obecności ultradźwięków oraz ekstrakcję rozpuszczalnikami w stanie nadkrytycznym (CO₂, CO₂-etanol, etan-propan). Z przeprowadzonych badań wynika, że w analizowanym przypadku najskuteczniejszym czynnikiem okazał się CO₂ w stanie nadkrytycznym. Przeprowadzone próby modyfikacji CO₂ zarówno czynnikiem polarnym jakim był etanol, jak i zastosowanie ekstrahenta o charakterze niepolarnym nie dały zadowalających wyników. Modyfikacja ekstrahenta powoduje, że staje się on bardziej selektywny, co w przypadku różnorodności związków organicznych obecnych na powierzchni katalizatora, zmniejsza wydajność regeneracji.

Zregenerowany katalizator węgiel aktywny-pallad w testowej reakcji redukcji wodorem oktanoilobenzenu wykazywał aktywność porównywalną do katalizatora świeżego. Uzyskane pozytywne wyniki regeneracji stosunkowo drogiego katalizatora potwierdzają celowość prowadzenia dalszych badań w tym kierunku, szczególnie w obszarze optymalizacji warunków opracowanej procedury regeneracji.

Jak wykazano, dostępne procedury chemicznej regeneracji zużytych granulowanych węgli aktywnych wykorzystywanych jako sorbenty metali lub katalizatory, w których fazę aktywną stanowiły metale ciężkie lub ich związki, pozwoliły zasadniczo na odzyskanie węgli aktywnych charakteryzujących się na ogół dobrymi właściwościami sorpcyjnymi. Węgłe te z powodzeniem mogą być ponownie zastosowane w procesach sorpcji, np. do unieszkodliwiania drogą stabilizacji i zestalania ziem zanieczyszczonych substancjami organicznymi z użyciem cementu portlandzkiego. Dodatek zregenerowanego węgla aktywnego w ilości nieprzekraczającej 2,5% wag. masy ziemi zanieczyszczonej związkami organicznymi pozwala na skuteczne zablokowanie procesu ługowania tych zanieczyszczeń organicznych z matrycy cementowej, nie wpływając w istotny sposób na parametry uzyskanej zaprawy.

Podsumowując wyniki badań, należy stwierdzić, że problem regeneracji zużytych węgli aktywnych zawierających związki metali jest zagadnieniem złożonym i wieloaspektowym. Na przykładzie wybranych obiektów badań, reprezentatywnych dla obszarów wykorzystania węgli aktywnych, będących przykładem rzeczywiście powstających odpadów, stwierdzono, że nie można podać jednej wspólnej dla nich, lub też najskuteczniejszej metody regeneracji. Wykazano, że proces regeneracji zużytych węgli aktywnych wymaga indywidualnego podejścia do każdej z analizowanych grup. Jednak wyniki badań własnych upoważniają do następujących wniosków:

- W odniesieniu do węgli aktywnych wykorzystywanych jako sorbenty do pochłaniania metali i katalizatorów otrzymanych na bazie granulowanych węgli aktywnych możliwe jest zarówno odzyskanie metali, jak i zregenerowanego węgla aktywnego. Można to uzyskać w procesie ługowania rozpuszczalnikami nieorganicznymi z wykorzystaniem energii mikrofal lub ultradźwięków, a także procesu elektrolizy.
- W przypadku katalizatorów zawierających metale szlachetne naniesione na pyłowe węgle aktywne możliwa jest ich regeneracja. Wymaga to zarówno usunięcia substancji organicznych z powierzchni tych katalizatorów, jak i odtworzenia pierwotnych form chemicznych metalu. W przypadku zużytego katalizatora Pd/AC skuteczną metodą regeneracji jest ekstrakcja CO₂ w stanie nadkrytycznym, a następnie redukcja wodorem.
- W odniesieniu do węgli aktywnych wykorzystywanych do pochłaniania par rtęci, z uwagi na wyjątkową toksyczność tych odpadów, w przypadku konieczności obniżenia stężenia tego metalu (lub jego związków) w sorbencie przed jego ostatecznym unieszkodliwieniem, można wykorzystać procedurę ługowania. Wymaga to jednak zastosowania agresywnych czynników ługujących, jak np. woda królewska. Jednak takie działanie w istotny sposób zmniejszenia ryzyko skażenia środowiska.

- Zregenerowane metodami chemicznymi węgle aktywne charakteryzują się dobrymi właściwościami sorpcyjnymi i mogą znaleźć zastosowanie jako sorbenty. Przykładem zastosowania zregenerowanych węgli aktywnych jest ich wykorzystanie w procesach unieszkodliwiania ziem zanieczyszczonych substancjami organicznymi metodą stabilizacji i zestalania.
- W przypadku, gdy regeneracja zużytych węgli jest niemożliwa lub nieopłacalna, należy doprowadzić do destrukcji matrycy węglowej i odzyskanie metalu, wykorzystując do tego celu energię mikrofal.

Przedstawione wnioski końcowe mają charakter technologiczny, ale oparte są na wynikach badań o znaczeniu poznawczym i użytkowym. Poszerzają wiedzę na temat regeneracji i unieszkodliwiania węglowych sorbentów i katalizatorów. Wskazują również na efektywne metody zagospodarowania zregenerowanych węgli aktywnych.

15. Literatura

1. Jankowska H., Świątkowski A., Choma J., Węgiel aktywny, WNT, Warszawa 1985
2. Scheffler G.H. Active carbon, a fascinating material, A Symposium on Activated Carbon, Atlas Chemical Industries DARCO[®], 1979
3. Buczek B., Czepirski L., Adsorbenty węglowe – surowce, otrzymywanie, zastosowanie, Gospodarka Surowcami Mineralnymi, 2001, 17, 29-61
4. Smisek M., Cerny S., Active Carbon: Manufacture, Properties, and Applications, London: Elsevier, 1970
5. Bansal D.C., Donnet J.B., Stoeckli H.F., Active Carbon, Marcel Dekker, New York 1988
6. Zin M., Jawdosiuł E., Krajowe węgle aktywne do ochrony środowiska – rodzaj produkowanych wyrobów, metody oceny jakościowej i dziedziny zastosowania, I Krajowa Konferencja Naukowo-Techniczna „Węgiel w ochronie środowiska”, Wyd. Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa-Hajnówka-Białowieża 1998, Konferencje 28, Częstochowa, 15-21
7. Warych J., Oczyszczanie gazów. Procesy i aparatura, Wyd. Naukowo-Techniczne, Warszawa 1998
8. Wigmans T., Industrial aspects of production and use of activated carbons, Carbon, 1998, 27, 13-22
9. Derbyshire F., Jagtoyen M., Andrews R., Rao A., Martin-Gullon I., Grulke E.A., Carbon materials in environmental applications, Chemistry and Physics of Carbon, Vol. 27, ed. L.R. Radovic, Marcel Dekker, Inc., New York-Basel 2001
10. Świątkowski A., Zastosowanie węgla aktywnych w ochronie środowiska – usuwanie zanieczyszczeń z fazy gazowej, Chemia i Inżynieria Ekologiczna, 2002, 9, 537-543
11. Buczek B., Czepirski L., Procesy adsorpcyjne w ochronie atmosfery, X Ogólnopolskie Mikrosymposium „Adsorpcja i Kataliza w Ochronie Środowiska”, Wydawnictwo Pracowni Adsorpcji i Katalizy w Ochronie Środowiska, Wydział Chemii UAM, Poznań 2004, 4-14
12. VanOsdell D.W., Owen M.K., Jaffe L.B., Sparks L.E., VOC removal at low contaminant concentrations using granular activated carbon, J. Air Waste Manag. Assoc., 1996, 46, 883-898
13. Chuang C.L., Chiang P.C., Chang E.E., Huang C.P., Adsorption-desorption of nonpolar Volatile Organic Compounds onto activated carbon exemplified by C₆H₆ and CCl₄, Pract. Periodical of Haz., Toxic and Radioactive Waste Mgmt. 2003, 7, 148-152
14. Patent 778754 SU, 1980, Lazarev V.I., Usuwanie siarkowodoru z mieszanin gazowych węglowodorów przez utlenienie powietrzem na węglu aktywnym i ekstrakcję siarki z sorbentu przy pomocy organicznego rozpuszczalnika
15. Więckowska J., Katalityczno-adsorpcyjne odsiarczanie gazów, Wyd. Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1994
16. Patent 2911712 RFN, 1980, Usuwanie tlenków siarki i azotu z gazu odpadowego w dwóch złożach przesuwających się w dół i zawierających zgranulowany adsorbent węglowy, Berkwertsverband

17. Raymundo-Piñero E., Cazorla-Amorós D., Linares-Solano A., Temperature programmed desorption study on the mechanism of SO₂ oxidation by activated carbon and activated carbon fibres, *Carbon*, 39, 231-242
18. Valdés-Solis T., Marbán G., Fuertes A.B., Low-temperature SCR of NO_x with NH₃ over carbon-ceramic supported catalysts, *Appl.Catal. B-Environmental*, 2003, 46, 261-271
19. Jastrzab K., Szarawara J., Usuwanie tlenków azotu z gazów spalinowych przy użyciu sorbentów węglowych, *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 2000, 3, 365-375
20. Wielgoński G., Oczyszczanie gazów odlotowych z procesów spalania odpadów, *Ekologia i Technika*, 1998, VI, 67-75
21. Makles Z., Świątkowski A., Grybowska S., Niebezpieczne dioksyny, Arkady, Warszawa 2001
22. Piecuch T., Dąbek L., Juraszka B., Spalanie i piroliza odpadów oraz ochrona powietrza przed szkodliwymi składnikami spalin, Politechnika Koszalińska, Koszalin 2002
23. Sun J., Preparation, evaluation and structural modeling of carbon-based adsorbents used on natural gas vehicles, PhD dissertation, University of Illinois at Urbana-Champaign, Urbana, Ill, 1999, Environmental Engineering and Science in Civil Engineering
24. Kowal A.L., Świdorska-Bróż M., Oczyszczanie wody, PWN, Warszawa-Wrocław, 1996
25. Nawrocki J., Bitozor S., red., Uzdatnianie wody. Procesy chemiczne i biologiczne, PWN, Warszawa-Poznań 2000
26. Rojagopal C., Kapoor J.C., Development of adsorptive removal process for treatment of explosives contaminated wastewater using activated carbon, *J.Hazard.Mater.*, 2001, 87, 73-98
27. Jha M.K., Kumar V., Singh R.J., Review of hydrometallurgical recovery of zinc from industrial wastes, *Resour.Conser.Recy.*, 2001, 33, 1-22
28. Cyr P.J., Suri R.P.S., Helmig E.D., A pilot scale evaluation of removal of mercury from pharmaceutical wastewater using granular activated carbon, *Water Res.*, 2002, 36, 4725-4734
29. Kononowa O.N., Kholmogorov A.G., Lukianov A.N., Kachin S.V., Pashkov G.L., Kononov Y.S., Sorption of Zn(II), Cu(II), Fe(III) on carbon adsorbents from manganese sulfate solution, *Carbon*, 2001, 39, 383-387
30. Kapica J., Pelech R., Przepiórski J., Morawski A.W., Kinetics of the adsorption of copper and lead ions from aqueous solution on to WD-extra activated carbon, *Adsorpt.Sci.Technol.*, 2002, 20, 441-452
31. Shih T.C., Wangpaichitr M., Suffct M., Evaluation of granular activated carbon technology for the removal of methyl tertiary butyl ether (MTBE) from drinking water, *Water Res.*, 2003, 37, 375-385
32. Babel S., Kurniawan T.A., Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review, *J.Hazard. Mater.*, 2003, 97, 219-243
33. Świetlik J., Raczyk-Stanisławiak U., Biłozor S., Ilecki W., Nawrocki J., Adsorption of natural organic matter oxidized with ClO₂ on granular activated carbon, *Water Res.*, 2002, 36, 2328-2336
34. Pavoni B., Drusian D., Giacometti A., Zanette M., Assessment of organic chlorinated compound removal from aqueous matrices by adsorption on activated carbon, *Water Research*, 2006, 40, 3571-3579

35. Goyal M., Rattan V.K., Aggarwal D., Bansal R.C., Removal of copper from aqueous solution by adsorption on activated carbon, *Colloid.Surface A*, 2001, 190, 229-238
36. Singh B., Madhusudhanan S., Dubey V., Nath R., Rao N.B.S.N., Active carbon for removal of toxic chemicals from contaminated water, *Carbon*, 1996, 34, 327-330
37. Auer E., Freund A., Pietsch J., Tacke T., Carbons as supports for industrial precious metals catalysts, *Appl. Catal. A-Gen.*, 1998, 173, 259-271
38. Rodriguez-Reinoso F., The role of carbon materials in heterogeneous catalysis, *Carbon*, 1998, 36, 159-175
39. Alfa Aesar Johnson Matthey, Research Chemicals, Metals and Materials, All-in-One 2003-2004 Catalogue
40. Radovic L.R., Sudhakar Ch., Introduction to Carbon Technologies, Secretariado de Publicaciones, University of Alicante, (ed. H. Marsh, E.A. Heintz, F.Rodriguez-Reinoso), Alicante, Spain 1997
41. Satterfield C.N., Heterogenous Catalysis in Practice, McGraw-Hill, New York, 1980
42. Temkin, O.N., Bruk L.G., Zeigarnik A.V., Some aspects of the methodology of mechanistic studies and kinetic modeling of catalytic reactions, *Kinetic.Catalysis*, 1993, 34, 445-62.
43. Dąbek L., Repelewicz M., Słomkiewicz P., Wpływ sposobu preparatyki katalizatora na jego aktywność i selektywność w reakcji syntezy octanu winylu, *Przem.Chem.*, 1997, 76, 55-57
44. Hoang K.B., Temkin O.N., Modified quasiadsorptional method of preparing mercury catalyst (HgCl₂/C) for Vinyl chloride synthesis, 2000, Proceedings International Symposium of EUROCARBON, Berlin 2000
45. Hoang Hyu Bin', Abanto-Chavez H.J., Kozhemyakina I.A., Hoang Kim Bong, Temkin O.N., Adsorption of Zn(OAc)₂ from Aqueous Solutions on the Surface of Activated Carbons Modified with Acetic Acid, *Russ.J.Appl.Chem.*, 2003,76, 1418-1422
46. Temkin O.N., Abanto-Chavez H.I., Kinetic Models of Vinyl Acetate Synthesis on New-Generation Zinc Acetate Catalysts, *Kinet.Catal.*, 2000, 41, 638-642
47. Saniro D., Jong V., Louw R., Hydrodehalogenation of chlorobenzene on activated carbon and activated carbon supported catalysts, *Chemosphere*, 2003, 50, 1255-1260
48. Cooney D.O., Activated Charcoal: Antidotal and other Medical Uses, New York: Dekker, NY., 1980
49. Gierak A., Preparation of Carbon and Carbon-Mineral Adsorbents and their Application in Technique, Environmental Protection and Chemical Analysis, *Pol.J.Environ. Stud.*, 1997, 6, 5-15
50. Suárez-García F., Martínez-Alonso A. and Tascón J.M.D., Porous texture of activated carbons prepared by phosphoric acid activation of apple pulp, *Carbon*, 2001, 39, 1111-1115
51. Marzec M., Tryba B., Kaleńczuk R.J., Morawski A., Węgiel aktywny do adsorpcji związków organicznych z wody otrzymany z odpadowego poli(tereftalanu etylenu) – PET, *Karbo-Energochemia-Ekologia*, 1999, 1, 28-31
52. Graham N., Chen X.G., Jayaseelan S., The potential application of activated carbon from sewage sludge to organic dyes removal, *Water Sci.Technol.*, 2001, 43, 245-252

53. Yu-Chun Chiang P.E., Pen-Chi Chiang P.E., Chang E.E., Effects of Surface Characteristics of Activated Carbons on VOC Adsorption, *J. Environ. Eng.*, 2001, 127, 54-62
54. Lordgoeei M., Rood M.J., Rostam-Abadi M., New General Pore Size Distribution Model by Classical Thermodynamics Application: Activated Carbon, *J. Environ. Eng.*, 2001, 127, 281-287
55. Choma J., Jaroniec M., Nowe metody opisu struktury porowatej węgla aktywnych na podstawie danych adsorpcyjnych, *Ochrona Środowiska*, 1999, 13-17
56. Czepirski L., Kochel M., Zastosowanie węgla aktywnego w formie monolitu do adsorpcyjnego magazynowania metanu, IV Krajowa Konferencja Naukowo-Techniczna „Węgiel aktywny w ochronie środowiska i w przemyśle”, Politechnika Częstochowska, Częstochowa-Ustroń 2004, 344-349
57. Buczek B., Czepirski L., Kształtowanie właściwości węgla aktywnego pod kątem przydatności do magazynowania paliw, *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 2000, 3-4, 299-306
58. „Roskill Reports” Expanding the World’s Knowledge of Metals and Minerals Markets, 2002 – materiały udostępnione autorce
59. Charmisnof P.N., Carbon adsorption handbook, Ann Arbor Science Publishers Inc., 1978
60. Dubinin M.M., Stoeckli H.F., Homogenous and heterogeneous micropore structures in carbonaceous adsorbents, *J. Colloid Interface. Sci.*, 1980, 75, 34-42
61. Dubinin M.M., Adsorption properties and microporous structure of carbonaceous adsorbents, *Carbon*, 1987, 25, 593-598
62. Stoeckli H.F., Microporous carbons and their characterization: The present state of the art, *Carbon*, 1990, 28, 1-6
63. Boehm H.P., Chemical identification of surface groups, *Adv. Catalysis*, 1966, 16, 179-274
64. Jankowska H., Świątkowski A., Sarostin L., Ławrinienko-Omięcynska J., Adsorpcja jonów na węglu aktywnym, Wydawnictwo PWN, Warszawa 1991
65. Contescu A., Contescu C., Putyera K., Schwarc J.A., Surface acidity of carbons characterized by their continuous pK distribution and Boehm titration, *Carbon*, 1997, 35, 83-94
66. Haydar S., Moreno-Castilla C., Ferro-Garcia M.A., Carrasco-Marin F., Rivera-Utrilla J., Perrard A., Joly J.P., Regularities in the temperature-programmed desorption spectra of CO₂ and CO from activated carbons, *Carbon*, 2000, 38, 1297-1308
67. Lopez-Ramon M.V., Stoeckli F., Moreno-Castilla C., Carrasco-Marin F., On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques, *Carbon*, 1999, 37, 1215-1221
68. Bansal D.C., Goyal M., Activated carbon adsorption, Taylor & Francis Group, 2005
69. Biniak S., Pakuła M., Szymański S., Świątkowski A., Effect of activated carbon surface oxygen- and/or nitrogen containing groups on adsorption of copper (II) ions from aqueous solution, *Langmuir*, 1999, 15, 6117-6122
70. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 8 lipca 2004 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego. DzU 2004 nr 168, poz. 1763

71. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 19 listopada 2002 r. w sprawie wymagań dotyczących jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi, DzU Nr 203, poz. 1718
72. Frimmel J., Ždra M., Hydrogenolysis of organochlorinated pollutants; parallel hydrodesulfurization of methylthiophene and hydrodechlorination of dichlorobenzene over carbon-supported nickel, molybdenum and nickel-molybdenum sulfide catalysts, *J.Chem.Tech.Biotechnol.*, 1995, 63, 17-24
73. Yoshihiro Sakurai, Takamasa Suzuki, Kiyoharu Nakagawa, Na-oki Ikenaga, Toshimitsu Suzuki, Dehydrogenation of isopropylbenzene with vanadium-oxide-loaded activated carbon catalyst in the presence of carbon dioxide, *Catal.Lett.*, 2000, 69, 59-64
74. Shin E.J., Keane M.A., Gas-phase hydrodechlorination of pentachlorophenol over supported nickel catalysts, *Catal.Lett.*, 1999, 58, 141-145
75. Samra S.E., El Sharkawy E.A., Youssef A.M., Surface properties and catalytic conversion of cyclohexane over carbon supported bimetallic catalysts, *Colloid Surface A*, 2000, 163, 199-208
76. Jianrong Ma, Zhenyu Liu, Shoujun Liu, Zhenping Zhu, A regenerable Fe/AC desulfurizer for SO₂ adsorption at low temperatures, *Appl.Catal.B-Environ.*, 2003, 45, 301-309
77. Carabineiro S.A., McKee D.W., Silva I.F., Uncatalysed and catalysed CO₂ reaction using metal catalysts and binary vanadium mixtures supported on activated carbon, *Carbon*, 2001, 39, 451-463
78. Aksoylu A.E., Madalena M., Freitas A., Figueiredo J.L., Bimetallic Pt-Sn catalysts supported on activated carbon. II. CO oxidation, *Catal.Today*, 2000, 62, 337-346
79. Deitz V.R., Rehrmann J.A., The cumulative chemisorption of hydrogen cyanide and cyanogen on a carbon supported catalyst (whetlerite), *Carbon*, 1990, 28, 387-391
80. Choma J., Kloske M., Otrzymywanie i właściwości impregnowanych węgla aktywnych, *Ochrona Środowiska*, 1999, 2, 3-17
81. Petit J.C., Bahaddi Y., New insight on the chemical role of water vapour in the ageing of activated carbon, *Carbon*, 1993, 31, 821-825
82. Jankowska H., Choma J., Badania nad wpływem procesów starzenia się na zmianę właściwości chromowo-miedziowych sorbentów węglowych, *Przem.Chem.*, 1981, 60, 320-322
83. Jankowska H., Choma J., Kozaczyński W., Regeneracja katalityczno-sorpcyjnych właściwości chromowo-miedziowych adsorbentów węglowych, *Przem.Chem.*, 1983, 62, 518-521
84. Baker A., Poziomek J., Effect of amine treatments of copper/silver/chromium impregnated charcoals, *Carbon*, 1975, 13, 347-348
85. Poziomek J., Mackay R.A., Barrett R.P., Electron spin resonance studies with copper/silver/chromium impregnated charcoals, *Carbon*, 1975, 13, 259-262
86. Materiały reklamowe firmy CALGON CARBON – materiały własne
87. Zeng H., Jin F., Guo J., Removal of elemental mercury from coal combustion flue gas by chloride-impregnated activated carbon, *Fuel*, 2004, 83, 143-146
88. Spiric Z., Innovative approach to the Mercury control during natural gas processing, *Engineering Technology Conference on Energy*, Huston, TX, February 5-7, 2001

89. Spiric Z., Stockwell P.B., Ambient Air Mercury measurements during Natural Gas Production, American Environmental Laboratory, 1998, 10, 16-20
90. Hsi H.C., Rood M.J., Asce M., Rostam-Abadi M., Chen S., Chang R., Effects of sulfur impregnation temperature on the properties and mercury adsorption capacities of activated carbon fibers, Environ.Sci.Technol., 2001, 35, 2785-2791
91. Ghorishi S.B., Keeney R.M., Serre S.D., Gullett B.K., Jozefowicz W.S., Development of a Cl-impregnated activated carbon for entrained-flow capture of elemental mercury, Environ.Sci.Technol., 2002, 36, 4454-4459
92. Zawadzki J., Wiśniewski M., Adsorption and decomposition of NO on carbon and carbon-supported catalysts, Carbon, 2002, 40, 119-124
93. Buczek B., Grzybek T., Żmuda A., Nowy materiał katalityczny do oczyszczania gazów odlotowych, Karbo-Energochemia-Ekologia, 1997,3, 117-121
94. Zhu Z., Liu Z., Liu S., Niu H., A novel carbon-supported vanadium oxide catalyst for NO reduction with NH₃ at low temperatures, Appl.Catal.B-Environ., 1999, L229-L223
95. Marban G., Fuertes A.B., Kinetics of the low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃ over activated carbon fiber composite-supported iron oxides, Catal.Lett., 2002, 84, 13-19
96. Kearney P.D., Huff R.V., George A.C., Recycling activated carbon canisters used in indoor ²²²Rn measurements, Health Phys., 1991, 60, 695-696
97. Brihaye C., Butler T.A., Knapp F.F. Jr., Guillaume M., Watson E.E., Stabin M.G., A new osmium-191/iridium-191m radionuclide generator system using activated carbon, J.Nuc.Med., 1986, 27, 380-387
98. Guerrero-Ruiz A., Badenes P., Rodríguez-Ramos I., Study of some factors affecting the Ru and Pt dispersions over high surface area graphite-supported catalysts, Appl.Catal. A-Gen., 1998, 173, 313-321
99. Guerrero-Ruiz A., Bachillera-Baeza B., Rodríguez-Ramos I., Catalytic properties of carbon-supported ruthenium catalysts for n-hexane conversion, Appl.Catal. A-Gen., 1998, 173, 231-238
100. Aksoylu A.E., The effects of different activated carbon supports modifications on the properties of Pt/AC catalysts, Carbon, 2001, 39, 175-185
101. Qin J., Zhang Q., Chuang K.T., Catalytic wet oxidation of p-chlorophenol over supported noble metal catalysts, Appl.Catal. B-Environ., 2001, 29, 115-123
102. Van de Sandt E.J.A.X., Wiersma A., Makkee M., Van Bekkum H., Moulijn J.A., Selection of activated carbon for the selective hydrogenolysis of CCl₂F₂ (CFC-12) into CH₂F₂ (HFC-32) over palladium-supported catalyst, Appl.Catal. A-Gen., 1998, 173, 161-173,
103. Maulijn J.A., Makkee M., Wiersman A., Van de Sandt E.J.A.X., Selective hydrogenolysis of CCl₂F₂ into CH₂F₂ over palladium on activated carbon, Catal. Today, 2000, 59, 221-230
104. Gancarz J., Wilmański K., Skuteczność oczyszczania wody na węglach aktywnych w ZPW Dzieńkowice przed i po ich regeneracji, I Konferencja Naukowo-Techniczna „Węgiel aktywny w ochronie środowiska”, Politechnika Częstochowska, Częstochowa-Hajnówka-Białowieża 1998, Konferencje 28, 116-120

105. Sanchez-Jimenez S.F., Merchán C., A new method for the regeneration of activated carbon, *Coal Science*, Vol. II, Edited by Pajares, J.A. and Tascón, J.M.D., Ed. Elsevier, 1995
106. Czepirski L., Kochel M., Martyniak M., Regeneracja adsorbentów węglowych, *Chemia i Inżynieria Ekologiczna*, 2002, 9, 563-567
107. Zamłyński J., Przemysłowa regeneracja węgla aktywnego, Konferencja Naukowo-Techniczna „Węgiel aktywny w ochronie środowiska”, Politechnika Częstochowska, Częstochowa-Poraj 2002, Konferencje 46, 249-257
108. Paderewski M., Lach K., Kuźniewska-Lach I., Metody regeneracji węgla aktywnych, *Przem.Chem.*, 1977, 56, 300-306
109. Roskill, *The Economics of Activated Carbon*, 5th Edition, Roskill Information Services Ltd., London 1994
110. Paderewski M., *Procesy adsorpcyjne w inżynierii chemicznej*, WNT, Warszawa 1999
111. Babreev A., Rahman H., Bandosz T.J., Thermal regeneration of a spent activated carbon previously used as hydrogen sulfide adsorbent, *Carbon*, 2001, 39, 1319-1326
112. Cal M.P., Strickler B.W., Lizzio A.A., Gangwal S.X., High temperature hydrogen sulfide adsorption on activated carbon-II. Effects of gas temperature, gas pressure and sorbent regeneration, *Carbon*, 2000, 38, 1767-1774
113. Moreno-Castilla C., Rivera-Utrilla J., Joly J.P., Lopez-Ramon M.V., Ferro-Garcia M.A., Carrasco-Marin F., Thermal regeneration of an activated carbon exhausted with different substituted phenols, *Carbon*, 1995, 33, 1417 – 1423
114. Jastrząb K., Szarawara J., Regeneration of carbon sorbents used to desulphurization of waste gases, *Polish J.Appl.Chem.*, 1996, 40, 125-12
115. Schweiger T.A.J., LeVan M.D., Steam Regeneration of Solvent Adsorbers, *Ind.Eng.Chem.Res.*, 1996, 35, 1929-1934
116. Dębowski Z., Kochel M., Nowok B., Desorpcja par organicznych z węgla aktywnego nasyconego przy niskich stężeniach adsorbentów, *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 2000, 3, 319-324
117. Schweiger T.A.J., LeVan M.D., Steam regeneration of solvent adsorbers, *Ind.Eng.Chem.Res.*, 1993, 32, 2418-2429
118. Camporro A., Camporro M.J., Coca J., Sastre H., Regeneration of an activated carbon bed exhausted by industrial phenolic wastewater, *J.Hazard.Mater.*, 1994, 37, 207-214
119. Moore B.C, Cannon F.S., Westrick J.A., Metz D.H., Shrive C.A., DeMarco J., Hartman D.J., Changes in GAC pore structure during full-scale water treatment at Cincinnati: a comparison between virgin and thermally reactivated GAC, *Carbon*, 2001, 39, 789-807
120. Simonič M., Ozim V., Thermal water treatment with granular activated carbon, *J.Hazard.Mater.*, 1998, 60, 205-210
121. Nowok B., Przemysłowa regeneracja węgla aktywnych stosowanych do uzdatniania wody, *Ochrona Środowiska*, 1997, 4, 33-35

122. Dębowski Z., Nowok B., Parametry regeneracji węgla aktywnych stosowanych do uzdatniania wody w ZPW „Dzieńkowice”, *Ochrona Środowiska*, 1999, 4, 37-40
123. Wojciechowska K., Badania udziału filtrów węglowych w kosztach uzdatniania wody, I Konferencja Naukowo-Techniczna „Węgiel aktywny w ochronie środowiska”, Politechnika Częstochowska, Częstochowa-Hajnówka-Białowieża 1998, Konferencje 28, 83-92
124. Lach J., Kwiatkowska-Wójcik W., Wpływ parametrów regeneracji węgla aktywnych stosowanych do uzdatniania wody na ich strukturę porowatą, IV Krajowa Konferencja Naukowo-Techniczna „Węgiel aktywny w ochronie środowiska i w przemyśle”, Politechnika Częstochowska, Częstochowa-Ustroń 2004, 419-427
125. San Miguel G., Lambert S.D., Graham N.J.D., The regeneration of field spent granular activated carbon, *Water Res.*, 2001, 35, 2740-2748
126. San Miguel G., Lambert S.D., Graham N.J.D., The effect of thermal treatment on the reactivity of field-spent activated carbons, *Appl.Catal.B-Environmental*, 2003, 40, 185-194
127. San Miguel G., Lambert S.D., Graham N.J.D., Optimising regeneration conditions for field-spent granular activated carbons, *EUROCARBON 2000*, 1st World Conference on Carbon, Berlin 2000, Vol. I, 69-70
128. Cannon F.S., Knappe D.R.U., Snoeyink V.L., Lee R.G., DeWolfe J.R., Dagois G., The Effect of Metals on Thermal Regeneration of Granular Activated Carbon American Water Works Association (AWWA) Research Foundation Denver USA, 1994
129. Nwankwo J., Turk A., Rapid evaluation of oxidation catalysts supported on activated carbon, *Carbon*, 1975, 13, 495-499
130. Amicarelli V., Baldassarre G., Liberti L., Investigation of low-temperature regeneration of activated carbon, *J. Thermal Anal.*, 1980, 18, 155-161
131. Amicarelli V., Baldassarre G., Liberti L., Low temperature regeneration of activated carbon. Kinetic analysis of thermodesorption of phenol, *Thermal Analysis*, ICTA 80, Birkhauser Verlag, Basel, 1980, 433-436
132. Sheintuch M., Matatov-Meytal, Y.I., Abatement of pollutants by adsorption and catalytic regeneration. Scientific report, Israel Water Research Institute, Haifa, 1996
133. Dranca T., Lupascu K., Vogelsang L., Monahova S., Utilization of Thermal Analysis to Establish the Optimal Conditions for Regeneration of Activated Carbons, *J.Therm.Anal.Calorim.*, 2001, 64, 945-953
134. Matatov-Meytal Yu.I., Sheintuch M., Shter G.E., Grader G.S., Optimal temperatures catalytic regeneration of activated carbon, *Carbon*, 1997, 35, 1527-1531
135. Matatov-Meytal Yu.I., Sheintuch M., Abatement of Pollutants by Adsorption and Catalytic Regeneration, *Ind. Chem.Eng.Res.* 1997, 36, 10, 4374-4380
136. Matatov-Meytal Yu.I., Sheintuch M., Oxidation of Phenols Adsorbed to Modified With Oxide Catalyst Activated Carbon., *Proc. 8th Intern. Symp. Heterogeneous Catal.*, Varna, Bulgaria 1996, 401-406
137. Rossini J.A., Farris M.M., Catalytic oxidation of chloroform over a 2% platinum alumina catalyst, *Ind.Chem.Eng.Res.*, 1993, 32, 1024-1029

138. Hoke J.B., Gramiccioni G.A., Balko E.N., Catalytic hydrodechlorination of chlorophenols, *Appl.Catal.B-Environmental*, 1992, 1, 285-296
139. Balko E. N., Przybylski E., Von Trentini F., Exhaustive liquid-phase catalytic hydrodehalogenation of chlorobenzenes, *Appl.Catal.B-Environ.*, 1993, 2, 1-8
140. Nozawa M., Tanigawa K., Hosomi M., Chikusa T., Kawada E., Removal and decomposition of malodorants by using titanium dioxide photocatalyst supported on fiber activated carbon, *Water Sci. Technol.*, 2001, 44, 127-133
141. De Jonge R.J., Breure A.M., Van Andel J.G, Bioregeneration of powdered activated carbon (PAC) loaded aromatic compounds, *Water Res.*, 1996, 30, 875-882
142. Speitel, G.E. Jr., Turakhia, M.H. and Lu, C.J., Initiation of Micropollutant Biodegradation in Virgin GAC Columns, *J.Am. Water Works Ass.*, 1989, 81, 168-176
143. Hutchinson D.H., Robinson C.W, Microbial regeneration process for granular activated carbon. I. Process modeling, *Water Res.*, 1990, 24, 1209-1215
144. Hutchinson D.H., Robinson C.W., Microbial regeneration process for granular activated carbon. II. Regeneration studies, *Water Res.*, 1990, 24, 1217-1223
145. Sunh-Ryong Ha, Soydoa Vinitnantharat, Yoshinobu Ishibashi, *J.Environ,Sci.Healthy*, 2001, A36, 275-292
146. Miadeł M., Sorpcja i biodegradacja fenolu na węglach aktywnych, *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 2000, 3, 469-475
147. Perchuć M., Grabińska-Laniewska A., Badania technologiczne wpływu rodzaju węgla użytego w BAF na usuwanie kwasów humusowych, *Mat.Konf. Nauk.Tech. „Węgiel aktywny w ochronie środowiska”*, Politechnika Częstochowska, Częstochowa-Hajnówka-Białowieża 1998, Konferencje 28, 144-153
148. Materiały reklamowe firmy DESOTEC N.V.-S.A COMPANY Belgium, *Technologia OXYCON*, Targi POLEKO, Poznań 2000-2001
149. Bio-Regenerated Activated Carbon (BAC™) Demonstration Results at California Refinery, Sub-Surface Waste Management, Inc., *Bioreactivation of Activated Charcoal License*, Technical Bulletin, December 3, 2001
150. Lambert S.D., Graham N.J.D., Sollars C.J., Potential of inorganic adsorbents for dye adsorption and chemical regeneration, *Proc. 6th GNEST Internat. Conf. Environmental Science and Technology*, Samos, Greece, 31 Aug. – 2 Sept. 1999, University of the Aegean, Volume B, 1-8
151. Chiang P.C., Chang E.E., Wu J.S., Comparison of chemical and thermal regeneration of aromatic compounds on exhausted activated carbon, *Water Sci.Tech.*, 1997, 35, 279-285
152. Martin R.J., Ng W.J., Chemical regeneration of exhausted activated carbon, *Water Res.*, 1984, 18, 59-73
153. Martin R.J., Ng W.J., Further studies on the use of chemical to regeneration exhausted carbon, *Environ.Sci.*, 1985, 23, 329-334
154. Martin R.J., Ng W.J., The Repeated Exhaustion and Chemical Regeneration of Activated Carbon, *Water Res.*, 1987, 21, 961-964

155. Matheickal J.T., Yu Q., Linden J., In-situ regeneration of phenol-saturated activated carbon using ethanol, *Dev.Chem.Eng. Mineral Proc.*, 1998, 6, 263-272
156. Sutico T., Himmelstein K.J., Desorption of Phenol from Activated Carbon by Solvent Regeneration, *Ind.Eng.Chem.Fundam.*, 1983, 22, 420-426
157. Chatzopoulos D., Varma A., Irvine R., Activated carbon adsorption and desorption of toluene in the aqueous phase, *AIChE J.*, 1993, 39, 2027-2041
158. Bhummasobhana A., Scamehorn J. F., Osuwan S., Harwell J.H., Baramce, Shooshat Surfactant-enhanced carbon regeneration in liquid-phase application, *Separ.Sci.Technol.*, 1996, 31, 629-641
159. Vidic R.D., Suidan M.T., R.C.Brenner, Oxidative Coupling of Phenols on Activated Carbon: Impact on Adsorption Equilibrium, *Environ.Sci.Technol.*, 1993, 27, 2079-2085
160. Vidic R.D., Suidan M.T., Sorial G.A., Brenner R.C., Effect of molecular oxygen on adsorptive capacity and extraction efficiency of granular activated carbon for three ortho-substituted phenols, *J.Hazard Mater.*, 1994, 38, 373-388
161. Nakhla G., Abuzaid N., Farooq S., Activated Carbon Adsorption of Phenolics in Oxidic Systems: Effect of pH and Temperature Variations, *Water Environ.Res.*, 1994, 66, 842-850
162. Grant T.M., King C.J., Mechanism of irreversible adsorption of phenolic compounds by activated carbons, *Ind.Eng.Chem.Res.*, 1990, 29, 264-271
163. Chi-Cheng L., Pinto N.G. Investigation of the mechanisms of chemical regeneration of activated carbon, *Ind.Eng.Chem.Res.*, 1996, 35, 2024-2031
164. Newcombe G., Drikas M., Chemical regeneration of granular activated carbon from an operating water treatment plant, *Water Res.*, 1993, 27, 161-165
165. Newcombe G., Drikas M., The chemical regeneration of granular activated carbon, *Proceedings of the Australian Water and Wastewater Association, 14th Federal Convention, Perth, Western Australia, 1991a*
166. Ferro-Garcia M.A., Rivera-Utrilla J., Bautista-Toledo I., Moreno-Castilla C., Chemical and thermal regeneration of an activated carbon saturated with chlorophenols, *J.Chem.Tech.Biotechnol.*, 1996, 67, 183-189
167. Benitez F.J., Heredia J.B., Acero J.L., Rubio F.J., Chemical decomposition of 2,4,6-trinitrophenol by ozone, Fenton's reagent and UV radiation, *Ind.Eng.Chem.Res.*, 1999, 38, 1341-1349
168. Lücking F., Köser H., Jank M., Ritter A., Iron powder, graphite and activated carbon as catalysts for the oxidation of chlorophenol with hydrogen peroxide in aqueous solution, *Water Res.*, 1998, 32, 2607-2614
169. Toledo L.C., Silva A.C.B., Augusti R., Lago R.M., Application of Fenton's reagent to regenerate activated carbon saturated with organochloro compounds, *Chemosphere*, 2003, 50, 1049-1054
170. Cashion J.D., McGrath A.C., Brown L.J., Hall J.S., pH Dependence of the Au-CN Species Adsorbed onto Activated Carbon, *Hyperfine Interactions*, 2002, 139-140, 471-477

171. Voiloshnikov G.I., Voiloshnikov N.S., Grigoryeva I.I., Muhin V.M., Development and testing of thermal regeneration process of activated carbons used for precious metal recovery, *Cvietnyje metaly*, 2001, 4, 43-46
172. Reed B., Identification of removal mechanisms for lead in granular activated carbon (GAC) columns, *Separ.Sci.Technol.*, 1994, 29, 1259-1551
173. Reed B.E., Robertson J., Jamil M., Regeneration of granular activated carbon (GAC) columns used for removal of lead, *J.Environ.Eng.ASCE*, 1995, 121, 653-662
174. Noh J.S., Schwartz J.A., Effect of HNO₃ treatment on the surface of activated carbon, *Carbon*, 1990, 28, 675-683
175. Leyva-Ramos R., Rangel-Mendez J. R., Mendoza-Barron J., Fuentes-Rubio L., Guerrero-Coronado R. M., Adsorption of cadmium(II) from aqueous solution onto activated carbon, *Water Sci.Technol.*, 1997, 35, 205-211
176. Lach J., Dębowski Z., Regeneracja węgla aktywnego po procesie sorpcji anionu chromianowego, I Krajowa Konferencja Naukowo-Techniczna „Węgiel w ochronie środowiska”, Politechnika Częstochowska, Częstochowa-Hajnowka-Białowieża 1998, Konferencje 28, 180-186
177. Lach J., Dębowski Z., Ociepa E., Usuwanie chromu(VI) na węglu aktywnym regenerowanym węglanem sodu, *Ochrona Środowiska*, 2000, 3, 3-6
178. Jankowska H., Polijczuk D., Ziętek S., Świątkowski A., Badania nad usuwaniem katalizatora z węgla aktywnego impregnowanego solami chromu i miedzi, *Przem.Chem.*, 1998, 77, 380-381
179. Jankowska H., Nalepa T., Darlewski W., Neffe S., Ocena możliwości ekstrakcyjnego usuwania metali z powierzchni węglowych sorbentów chromowo-miedziowych, *Przem.Chem.*, 1999, 78, 255-256
180. Dixon D.J., Johnston K.P., Supercritical Fluids, In *Encyclopedia of Separation Technology*; Ruthven, D.M., Editor, John Wiley, 1997, 1544-1569
181. Marr R., Gamse T., Use of supercritical fluids for different processes including new developments-a review, *Chem.Eng. Process.*, 2000, 39, 19-28
182. Grajek H., Regeneration of Adsorbents by the Use of Liquid, Subcritical and Supercritical Carbon Dioxide, *Adsorpt.Sci.Technol.*, 2000, 18, 347-371
183. Grajek H., Witkiewicz Z., Robak J., Kubica K., Zastosowanie ekstrakcji nadkrytycznej, *Przem.Chem.*, 1998, 77, 8-10
184. Modell M., Robey R.G., Krukoni V.J., DeFilippi R.P., Oestreich D., Supercritical Fluid Regeneration of Activated Carbon. Presented at the 87th American Institute of Chemical Engineers Meeting, Boston, 1979
185. Modell M., DeFilippi R.P., Krukoni V., Activated Carbon Adsorption, *Ann Arbor Science*, 1980, I, 447
186. Tomasko D.L., Hay K.J., Leman G.W., Eckert C.A., Pilot Scale Study and Design of a Granular Activated Carbon Regeneration Process Using Supercritical Fluids, *Environ.Prog.*, 1993, 12, 208-217
187. Chihara K., Oomori K., Takao Oono T., Mochizuki Y., Supercritical CO₂ regeneration of activated carbon loaded with organic adsorbates, 1997, *Water Sci.Technol.*, 1997, 35, 261-268

188. Venter T., Surface chemical evaluation of decontamination of exhausted activated carbon by supercritical carbon dioxide, Foundation for Water Research, 2000, Report No 923/1/00
189. Salvador F., Sanchez C.J., Effect of regeneration treatment with liquid water at high pressure and temperature on the characteristic of three commercial activated carbons, *Carbon*, 1999, 37, 577-583
190. Salvador F., Sanchez C.J., New method for regenerating activated carbon by thermal desorption with liquid water under subcritical conditions, *Carbon*, 1996, 34, 511-516
191. Zacharia R.E., Simon S.L., Beckman E.J., Enick R.M., Improving the thermal stability of a polymer through liquid carbon dioxide extraction of a metal compound, *Polym. Degrad.Stabil.*, 1996, 63, 85-93
192. Wang S., Elshani S., Wai C.M., Selective extraction of mercury with ionizable crown ethers in supercritical carbon dioxide, *Anal.Chem.*, 1995, 67,919-923
193. Wang J., Marshall W.D., Recovery of Metals from Aqueous Media by Extraction with Supercritical Carbon Dioxide, *Anal. Chem.*, 1994, 66, 1658-1663
194. Smart N.G., Carleson T.E., Elshani S., Wang S., Wai C.M., Extraction of Toxic Heavy Metals Using Supercritical Fluid Carbon Dioxide Containing Organophosphorus Reagents, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1997, 36, 1819-1826
195. Lin Y., Liu C., Wu H., Yak H.K., Wai C.M., Supercritical fluid extraction of toxic heavy metals and uranium from acidic solutions with sulfur-containing organophosphorus reagents, *Ind.Eng.Chem.Res.*, 2003, 42, 1400-1405
196. Laintz K. E., Tachikawa E., Extraction of lanthanides from acidic solution using tributyl phosphate modified supercritical carbon dioxide, *Anal.Chem.*, 1994, 66, 2190 -2193
197. Wilson E.K., Toxic Metals extracted with supercritical carbon dioxide, 21th ACS National Meeting, New Orleans, C&EN West Coast Bureau, April 15, 1996, 27-28
198. Otu E.O., Wilson J.J., Supercritical Carbon Dioxide Elution of Gold-Cyanide Complex from Activated Carbon, *Separ.Sci.Technol.*, 2000, 35, 1879-1886
199. Murphy J.M., Erkey C., Thermodynamics of Extraction of Copper(II) from Aqueous Solutions by Chelation in Supercritical Carbon Dioxide, *Environ.Sci.Tech.*, 1997,31,1674-1679
200. Jüttner K., Galla U., Schmieder H., Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry, *Electrochim. Acta*, 2000, 2575-2594
201. Narbaitz R.M., Cen J., Electrochemical regeneration of granular activated carbon, *Wat.Res.*, 1994, 28, 1771-1778
202. Boudenne J.L., Electrochemical oxidation of aqueous phenol at a carbon black slurry electrode, *Appl.Catal.A-Gen.*, 1996, 143, 185-202
203. Zhang H., Ye L., Zhong H., Regeneration of phenol-saturated activated carbon in an electrochemical reactor, *J.Chem.Technol.Biotechnol.*, 2002, 77, 1246-1250
204. Zhang H., Regeneration of exhausted activated carbon by electrochemical method, *Chem.Eng.J.*, 2002, 85, 81-85

205. Ban A., Schafer A., Wendt H., Fundamentals of electrosorption on activated carbon for wastewater treatment of industrial effluents, *J.Appl. Electrochem.*, 1998, 28, 227-236
206. Fischer V.M., In Situ Electrochemical Regeneration Of Activated Carbon, Koninklijke Wöhrmann, Zutphen, Netherlands, 2001
207. Sushchev S.V., Shumyatskii Yu.I., Alekhina M.B., Steady-State Temperature and Adsorption Distributions in a Resistance-Heated Granular Activated-Charcoal Bed ed-Charcoal Bed, *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 2002, 36, 141-144
208. Stankiewicz V.Z., Schreider H., Direkte electische der aktivkohle, *Oesterr.Chem.Z.*, 1990, 114, 379-382
209. Downarowicz D., Nastaj J., Improvement Efficiency of Electrothermal Activated Carbon Heating. Application Desorption Process, CHISA'2002, Proceedings, Paper: 2002, P3, 159
210. Downarowicz D., Nastaj J., Elektrotermiczna regeneracja węgla aktywnego metodą bezpośredniego ogrzewania oporowego złoża, *Inż. Ap. Chem.*, 2003, 42, 4s, 28-29
211. Downarowicz D., Adsorpcyjne oczyszczanie powietrza z par tetrachloru węgla na nieruchomym złożu węgla aktywnego, *Inż. Ap. Chem.*, 2003, 42, 4s, 27-28
212. Downarowicz D., Desorpcja rozpuszczalników organicznych ze złoża ogrzewanego bezpośrednio prądem elektrycznym, Praca doktorska, Politechnika Szczecińska, Szczecin 2004
213. Sobral L.G.S., Santos R.L.C., Hempel M., Thöming J., The electroleaching of residues containing mercury.Part I: Kinetics aspects. In: *Proceedings of the Third International Conference on Clean Technologies for the Mining Industries*, Santiago, Chile, 1996, 175
214. Sobral L.G.S., Santos R.L.C., Barbosa L.A.D., Electrolytic treatment of mercury-loaded activated carbon from a gas cleaning system, *Sci.Total Environ.*, 2000, 261, 195-201
215. Stuchly M.A., Stuchly S.S., Industrial, scientific, medical and domestic application of microwaves, *IEE Procesing*, 1983, 130, 467-503
216. Decareau R.V., Peterson R.A., *Microwave Processing and Engineering*, Ellis Horwood, Chichester, England 1986
217. Koryu Ishii T., *Handbook of Microwave Technology*, Vol. I, II, Academic Press, London 1995
218. Dolande J., Datta A., Temperature profiles in microwave heating of solids: A systematic study, *J.Microwave Power*, 1993, 28, 58-67
219. Pingkuan Di, Chang D., Dwyer H., Heat and Mass Transfer during Microwave Steam Treatment of Contaminated Soils, *J.Environ.Eng.ASCE*, 2000, 1108-1115
220. Wei C.K., Davis H.T., Devis E.A., Gordon J., Heat and mass transfer in water-laden sandstone. Microwave heating. *AIChE J.*, 1985, 31, 842-848
221. Adu B., Otten L., Simultaneous Microwave Heat and Mass Transfer Characteristics of porous Hygroscopic Solids, *J.Microwave Power*, 1993, 28, 41-46
222. Silgoner I., Krska R., Lombas E., Gans O., Rosenberg E., Grasserbauer M., Microwave assisted extraction of organochlorine pesticides from sediments and its application to contaminated sediment samples, *Fressenius J.Anal.Chem.*, 1998, 362, 120-124

223. Ericsson M., Colmsjö A., Dynamic microwave-assisted extraction, *J.Chromatogr.*, 2000, 877, 141-151
224. Ludlow P.C., Microwave induced pyrolysis of plastic wastes, *Ind.Eng.Chem.Res.*, 2001, 40, 4749-4756
225. Sevicik J., Thermal Desorption of Environmental Samples, *American Lab.*, 1984, July, 48-57
226. Yasuesuwa H.K., Method to recovery Organic Solvents, Japan Patent 1984, 59-6924
227. Burkholder H.R., Fanslow G.F., Method of Recovering Adsorbed Liquid Compounds from Molecular Sieve Columns, U.S.Patent 1983, 4.421.651
228. Neu H.J., Merz W., Panzel H., A novel technique for thermal desorption from activated charcoal, *J.High Res.Chromatog.*, 1982, 5, 382-383
229. Hirata M., Kawasaki N., Nakamura T., Kabayama M., Tamura T., Tanada S., Adsorption of Dyes onto Carboenous Materials Produced from Coffee Grounds by Microwave Treatment, *J.Colloid.Interface.Sci.*, 2002, 254, 17-22
230. Haque K.E., Kondos P.D., MacDonal R.J.C., Microwave activation of carbon, Us Patent CA 2008242, 2000
231. Zhu N., Dauerman L., Gu H., Windgasse G., Microwave Treatment of Hazardous Wastes: Remediation of Solids Contaminated by Non-Volatile Organic Chemicals Like Dioxins, *J. Microwave Power*, 1992, 27, 54-61
232. Chang Yul Cha, Dong Sik Kim, Microwave induced reactions of sulfur dioxide and nitrogen oxides in char and anthracite bed, *Carbon*, 2001, 39, 1159-1166
233. Cha C.Y., Konga Y., Enhancement of NO_x adsorption capacity and rate of char by microwave, *Carbon*, 1995, 33, 1141-1146
234. Coss P.M., Cha Chang Yul, Microwave regeneration of activated carbon used for removal of solvents from vented air, *J.Air Waste Manage.*, 2000, 50, 529-535
235. Jou C.J.G., Application of activated carbon in a microwave radiation field to treat trichloroethylene, *Carbon*, 1998, 36, 1643-1648
236. Varma R., Nandi S., Cleaveland D., Microwave-assisted chemical process for treatment of hazardous waste, annual report, Argonne National Laboratory, Ill, 1987
237. Fang C.S., Lai P.M.C., Microwave regeneration of spent powder activated carbon, *Chem. Eng. Comm.*, 1996, 147, 17-27
238. Xitao Liu, Xie Quan, Longli Bo, Shuo Chen, Yazhi Zhao, Simultaneous pentachlorophenol decomposition and granular activated carbon regeneration assisted by microwave irradiation, *Carbon*, 2004, 42, 415-422
239. Microwave Processing Materials, Committee on Microwave Processing of Materials: An Emerging Industrial Technology, National Research Council, 1994
240. Bradshaw S.M., Delpont S.J., Van Wyk E.J., Qualitative Measurement of Heating Uniformity in a Multimode Microwave Cavity, *J.Microwave Power E.E.*, 1997, 32, 87-95.
241. Bradshaw S.M., Van Wyk E.J., De Swardt J.B., Preliminary Economic Assessment of Microwave Regeneration of Activated Carbon for the Carbon in Pulp Process. International Microwave Power Institute, *J.Microwave Power E.E.*, 1997, 32, 131-144.

242. Bradshaw S.M., Van Wyk E.J., De Swardt J.B., Microwave Heating Principles and the Application to the Regeneration of Granular Activated Carbon. SAIMM, 1998, 98, 201-210
243. Van Wyk E.J., Bradshaw S.M., De Swardt J.B., The Dependence of Microwave Regeneration of Activated Carbon on Time and Temperature, J.Microwave Power E.E., 1998, 33, 151-157
244. Bradshaw S.M., Beckmann A., Microwave Processing of Chalcopyrite. International Conference on Microwave Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague 1998
245. Bradshaw S.M., Van Wyk E.J., Du Toit G.P., Microwave Regeneration of Activated Carbon Adsorbents, International Conference on Microwave Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague 1998
246. Environmental Healthy, Products & Services, 2001, July/August, 50-51
247. Dąbek L., Badania nad węglem aktywnym i katalizatorem do syntezy octanu winylu z acetyleny i kwasu octowego, praca doktorska, Politechnika Śląska, Gliwice 1993
248. Namieśnik, Łukasiak J., Jamrógielwicz Z., Przygotowanie próbek środowiskowych do analiz, PWN, Warszawa 1995
249. Calmano W., Ahlf W., Förstner U., Sediment Quality assessment: Chemical and biological approaches. In: W. Calmano, U. Förstner (eds.): Sediments and Toxic Substances: Environmental Effects and Ecotoxicity, Berlin, Springer-Verlag, 1996, 2-35
250. Dąbek L., Repelewicz M., Usuwanie metali z impregnatów węglowych na drodze ługowania. Część I, Chemia i Inżynieria Ekologiczna, 2001, 8, 689-698
251. Bezak-Mazur E., Dąbek L., Repelewicz M., Świątkowski A., Guzy J., Usuwanie metali z impregnatów węglowych na drodze ługowania. Część II, Chemia i Inżynieria Ekologiczna, 2001, 8, 1129-1136
252. Dąbek L., Świątkowski A., Badania nad usuwaniem substancji aktywnej z katalizatora syntezy octanu winylu, Przem.Chem., 1998, 77, 137-138
253. Dąbek L., Repelewicz M., Zdenkowski J., Study of sorptive properties of carbons obtained by removing active salts from the catalysts of vinyl acetate synthesis, Pol. J. Applied Chem., 2000, 44, 145-150
254. Dąbek L., Ocena skuteczności usuwania fazy aktywnej z katalizatorów typu węgiel aktywny – octan cynku metodą wymywania rozpuszczalnikami, Przem.Chem., 2001, 80, 517-520
255. Dąbek L., Usuwanie rtęci ze zużytych sorbentów węglowych, Przem.Chem., 2001, 80, 403-405
256. Dąbek L., Regeneracja chemiczna węgla aktywnych po sorpcji jonów Pb(II) z roztworów wodnych, X Ogólnopolskie Mikrosymposium „Adsorpcja i Kataliza w Ochronie Środowiska”, Wydawnictwo Pracowni Adsorpcji i Katalizy w Ochronie Środowiska, Wydział Chemii UAM, Poznań 2004, 209-220
257. Jankowska H., Darlewski W., Nalepa T., Neffe S., Elektrochemiczne metody badania procesu wymywania metali z powierzchni chromowo-miedziowych sorbentów węglowych, Przem.Chem., 2000, 79, 127-130
258. Davidson Ch.M., Thomas S.E., McVey R., Perale D., Littlejohn A.M., A sequential extraction procedure for the speciation of heavy metals in sediments, Anal Chim.Acta, 1994, 291, 277-286

259. Czarny Z., Wolczko J., Dąbek L., Impregnacja węgla aktywnego wodnym roztworem octanu cynkowego, *Przem.Chem.*, 1989, 68, 557-559
260. Czarny Z., Wolczko J., Dąbek L., Impregnacja węgla aktywnego octanem cynkowym z roztworów wodno-metanolowych, *Przem.Chem.*, 1990, 69, 404-407
261. Dąbek L., The use of Supercritical Fluid Extraction in the Carrier Recovery from a Spent Active Carbon – Zinc Acetate Catalyst, *Adsorpt.Sci.Technol.*, 2002, 20, 141-150
262. Kabata-Pendias A., Rtęć w środowisku. Problemy ekologiczne i metodyczne, 1992, Zeszyty Naukowe PAN, Ossolineum
263. Gworek B., Rtęć w środowisku naturalnym i w odpadach, *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych*, 1998, 14, 67-77
264. Liu W., Radisav D. Vidic R.D., Brown D.T., Impact of Flue Gas Conditions on Mercury Uptake by Sulfur-Impregnated Activated Carbon *Environ.Sci.Technol.*, 2000, 34, 154-159
265. Korpiel J.A., Vidic R.D., Effect of sulfur impregnation method on activated carbon uptake of gas-phase mercury, *Environ Sci. Tech.*, 1997, 31, 2319-2326
266. Flora J.R.V, Vidic R.D., Wei Liu, Thurnau R.C., Modeling powdered activated carbon injection for the uptake of elemental mercury vapors, *J. Air Waste Manage.*, 1998, 48, 1051-1059
267. Vidic R.D., Siler D.P., Vapor-phase elemental mercury adsorption by activated carbon impregnated with chloride and chelating agents, *Carbon*, 2001, 39, 3-14
268. Ghorishi B., Gullett B.K., Sorption of elemental mercury and mercuric chloride by activated carbons and calcium based sorbents, *Waste Manage.*, 1998, 16, 582-587
269. Liu W., Vidic R.D., Brown T.D., Optimization of sulfur impregnation protocol for fixed-bed application of activated carbon-based sorbents for gas-phase mercury removal, *Environ Sci.Tech.*, 1998, 32, 531-538
270. Namasivayam C., Kadirvelu K., Uptake of mercury (II) from wastewater by activated carbon from an unwanted agricultural solid by-product: coirpith, *Carbon*, 1999, 37, 79-84
271. Olson E.S., Miller S.J., Sharma R.K., Dunham G.E., Benson S.A., Catalytic effects of carbon sorbents for mercury capture, *J.Hazard.Mater.*, 2000, 74, 61-79
272. Adams M.D., The mechanisms of adsorption of $Hg(CN)_2$ and $HgCl_2$ onto activated carbon, *Hydrometallurgy*, 1991, 26, 201-210
273. Kluczka J., Dezaktywacja metalicznej rtęci w materiałach użytkowych i odpadach przemysłowych, rozprawa doktorska, Politechnika Śląska, Gliwice 1999
274. Unieszkodliwianie lamp rtęciowych – opis technologii – materiały własne
275. Ciba J., Kluczka J., Immobilizacja rtęci w odpadowym graficie i w węglu aktywnym, *Przem.Chem.*, 2002, 3, 181-183
276. Tomiyasu T., Nagano A., Sakamoto H. i in., Differential Determination of Organic Mercury and Inorganic Mercury in Sediment, Soil and Aquatic Organisms by Cold-Vapor Atomic Absorption Spectrometry *Analytical Sciences*, 1996, 12, 477-482

277. Zhou C.Y., Wong M.K., Koh L.L., Wee Y.C., Comparison of Acid Mixtures in High-Pressure Microwave Digestion Methods for the Determination of the Total Mercury in Sediments by Cold-Vapor Atomic Absorption Spectrometry, *Anal.Sci.*, 1996, 12, 471-476
278. Bolger P.T., Szlag D.C., An Electrochemical System for Removing and Recovering Elemental Mercury from a Gas Stream, *Environ.Sci.Technol.*, 2002, 36, 4430-4435
279. EPA Regulations on Land Disposal Restriction Appendix II – Toxicity Characteristic Leaching Procedure, 161: 1877 Published by The Bureau of National Affairs, Inc., 20037, Washington D.C. 1991
280. Bielański A., *Podstawy chemii nieorganicznej*, PWN, Warszawa 2005
281. Dąbek L., Badania nad utylizacją zestarzanych węgla aktywnych impregnowanych solami miedzi, chromu i srebra, *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 2004, 7, 151-162
282. Mason T.J., Lorimer J.P., *Sonochemistry: Theory, Applications and Uses of Ultrasound in Chemistry*, Chap. 2, Halsted Press (Wiley), Chichester, U.K, 1988
283. Hoffmann M.R., Hua I., Höchemer R., Applications of Ultrasonic Irradiation for the Degradation of Chemical Contaminants in Water, *Ultrasonics Sonochem.*, 1996, 3, 163-172
284. Hamdaoui O., Naffrechoux E., Effects of ultrasound on adsorption-desorption of p-chlorophenol on granular activated carbon, *Ultrasonics Sonochem.*, 2003, 10, 109-114
285. Zhang G., Wang S., Zhongzhou Liu Z., Ultrasonic Regeneration of Granular Activated Carbon, *Environ.Eng.Sci.*, 2003, 20, 57-64
286. Rege S.U., Yang R.T., Desorption by Ultrasound: Phenol on Activated Carbon and Polymeric Resin, *AIChE Journal*, 1998, 44, 1519-1528
287. Dąbek L., The Use of Ultrasounds and Electrolysis in Neutralizing Spent Chromium - Copper Catalysts, *Ecological Chemistry and Engineering*, praca przyjęta do druku
288. Stephanis C.G., Hatirisand J.G., Mourmouras D.E., The Process (Mechanism) of Erosion of Soluble Brittle Materials Caused by Cavitation, *Ultrasonics Sonochem.*, 1997, 4, 269-271
289. Suslick K.S., Casadonte D.J., Green M.L.H., Thompson M.E., Effects of High Intensity Ultrasound on Inorganic Solids, *Ultrasonics*, 1987, 25, 56-59
290. Ley S.V., Low C.M.R., *Ultrasound Synthesis*, Chap. 2, Springer-Verlag, Berlin, 1989
291. Dąbek L., Świątkowski A., Dziaduszek J., Studies on the utilisation of spent palladium-activated carbon (Pd/AC) catalysts, *Adsorpt.Sci.Technol.* 2002, 20, 683-693
292. Dąbek L., Świątkowski A., Dziaduszek J., Removal of Adsorbed Organic Impurities from Surface of Spent Catalysts Pd/Activated Carbons, *Adsorption*, 2005, 11, 781-785
293. Dąbek L., Świątkowski A., Dziaduszek J., Zastosowanie ekstrakcji plynami w stanie nadkrytycznym do regeneracji zużytego katalizatora Pd-węgiel aktywny, II Kongres Inżynierii Środowiska, Politechnika Lubelska, Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN, Vol. 33, Lublin 2005, 385-392
294. Krishnankutty N., Vannice M.A., The effect of pretreatment on Pd/C catalysts, *Journal of Catalysis*, 1995, 155, 312-326

295. Krishnankutty N., Li J., M. Albert Vannice M.A., The effect of Pd precursor and pretreatment on the adsorption and absorption behavior of supported Pd catalysts, *Appl.Catal. A-Gen.*, 1998, 173, 137-144
296. Kaszukur Z., Stachurski J., Pielszek J., X-ray diffraction study of the palladium-carbon system, *J. Phys. Chem.of Solids.*, 1986, 47, 795-798
297. Stiles A.B., Koch T.A., *Catalyst Manufacture*, second Edition, Marcel Dekker, Inc., New York-Besel- Hong Kong, 1995, 225-231
298. Fanning P.E., Vannice M.A., A drifts study of the formation of surface groups on carbon by oxidation, *Carbon*, 1993,31, 721-730
299. Zawadzki J., *Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry of Carbons*, in: *Chemistry and Physics of Carbon*, P.A. Thrower (ed.), vol. 21, Marcel Dekker, Inc., New York and Basel, 1989, 147-380
300. Dąbek L., Zastosowanie energii mikrofal do regeneracji węgla aktywnych, IV Ogólnopolska Konferencja Naukowo-Techniczna „Postęp w Inżynierii Środowiska”, Politechnika Rzeszowska, wrzesień 2006, 43-52
301. Wandrasz J., *Gospodarka odpadami medycznymi*, PZITS, Poznań 2000
302. Parasiewicz W., Adamski W., Kleps T., Stępkowski R., *Recykling odpadów gumowych*, *Elastomery*, 1998, 5, 23-27
303. Stępiak S., Możliwość unieszkodliwiania przez zestalanie szlamistych odpadów niebezpiecznych, *Ochrona Powietrza i Problemy Odpadów*, 1997, 4, 59-64
304. Pereira C.F., Rodríguez-Piñero M., Vale J., Solidification/stabilization of electric arc furnace dust using coal fly ash. Analysis of the stabilization process, *J.Hazard.Mater.*, 2001, 82, 183-195
305. Kinner L., Reverse-burn gasification for treatment of hazardous wastes: contaminated soil, mixed wastes, and spent activated carbon regeneration, *Environ.Sci.Technol.*, 1993, 27, 482-488
306. Larsen D.W., Manahan S.E., Process for treatment of hazardous waste by reverse burn gasification, Patent USA 4 987 477, 1990
307. Larsen D.W., Manahan S.E., Process for regeneration of activated carbon product by reverse burn gasification, Patent USA 5 124 292, 1992
308. Gierak A., Lebeda R., Sorpcja jonów wybranych metali ciężkich na węglu aktywnym, *Ochrona Środowiska*, 2001, 1, 9-15
309. Dąbek L., Sorption of zinc ions from aqueous solution on regenerated activated carbons, *J.Hazard. Mater.*, 2003, 101, 191-201
310. Dąbek L., Sorpcja p-chlorofenolu na zregenerowanych węglach aktywnych, IV Krajowa Konferencja Naukowo-Techniczna „Węgiel aktywny w ochronie środowiska i w przemyśle”, Politechnika Częstochowska, Ustronie 2004, 143-151
311. Shirgaonkar L.Z., Joglekar H.S., Mundale V.D., Joshi J.B., Adsorption equilibrium data for substituted phenols on activated carbon, *J.Chem.Eng.Data*, 1992, 37, 175-179

312. Rodriguez-Pinero M., Fernandez Pereira C., Ruiz de Elvira Franco C., Vale Parapar J.F., Stabilization of a chromium-containing solid waste: immobilization of hexavalent chromium, *Journal of the Air and Waste Management Association*; VOL. 48; ISSUE: 11; PBD: Nov. 1998, 1093-1099
313. Sun D.D., Chang L., Tay J.H., Navratil J.D., Easton Ch., Recovery and marine clay stabilization of heavy metals present in spent hydrotreating catalysts, *J. Environ. Eng.*, 2001, 127, 916-921
314. Zhang J., Bishop P.L., Stabilization/solidification (S/S) of mercury-containing wastes using reactivated carbon on Portland cement, *J. Hazard. Mater.*, 2002, 92, 199-212
315. Arafat H.A., Hebatpuria V.M., Rho H.S., Pinto N.G., Bishop P.L., Buchanan R.C., Immobilization of phenol in cement-based solidified/stabilized hazardous wastes using regenerated activated carbon: role of carbon, *J. Hazard. Mater.*, 1999, 70, 139-156
316. Hebatpuria V.M., Arafat H.A., Rho H.S., Bishop P.L., Pinto N.G., Buchanan R.C., Immobilization of phenol in cement-based solidified/stabilized hazardous wastes using regenerated activated carbon: leaching studies, *J. Hazard. Mater.*, 1999, 70, 117-138
317. Hebatpuria V.M., Arafat H.A., Bishop P.L., Pinto N.G., Leaching Behavior of selected aromatics in cement-based solidification/stabilization under different leaching tests, *Environ. Enginer. Sci.*, 1999, 16, 451-461
318. Dąbek L., Stabilizacja/solidyfikacja piasku zanieczyszczonego p-chlorofenolem i metanolem z wykorzystaniem zregenerowanego węgla aktywnego oraz cementu, II Kongres Inżynierii Środowiska, Politechnika Lubelska, Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN, Vol. 32, Lublin 2005, 1081-1089
319. Czarniecki L., Broniewski T., Henning O., *Chemia w budownictwie*, Wyd. Arkady, Warszawa 1994
320. Nonat A., Struktura C-S-H, *Cement Wapno Beton* 2005, 2, 65-73
321. Chłodziński S., Ocena odporności na agresję siarczanową nowych rodzajów cementów w świetle nowelizowanych polskich norm cementowych PN-EN, *Cement Wapno Beton* 6/2000, 6, 244-253
322. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleb oraz standardów jakości ziemi, *DzU* 2002, Nr 165, poz. 1359

16. Streszczenie

Prezentowana praca poświęcona jest regeneracji zużytych węgla aktywnych wykorzystywanych jako sorbenty metali lub jako nośniki katalizatorów, w których fazę aktywną stanowią metale ciężkie. Na przykładzie wybranych grup zużytych węgla aktywnych, reprezentatywnych dla obszarów ich wykorzystania, będących przykładem rzeczywistych odpadów, wykazano, że

- w odniesieniu do węgla aktywnych wykorzystywanych jako sorbenty do pochłaniania metali i katalizatorów otrzymanych na bazie granulowanych węgla aktywnych możliwe jest zarówno odzyskanie metali, jak i zregenerowanych węgla aktywnych. Można to uzyskać w procesie ługowania rozpuszczalnikami nieorganicznymi z wykorzystaniem energii mikrofal lub ultradźwięków, a także procesu elektrolizy,
- w przypadku katalizatorów zawierających metale szlachetne naniesione na pyłowe węgle aktywne możliwa jest ich regeneracja. Wymaga to zarówno usunięcia substancji organicznych z powierzchni tych katalizatorów, jak i odtworzenia pierwotnych form chemicznych metalu.

W przypadku zużytego katalizatora węgiel aktywny-pallad skuteczną metodą regeneracji jest ekstrakcja CO₂ w stanie nadkrytycznym, a następnie redukcja wodorem,

- w odniesieniu do węgla aktywnych wykorzystywanych do pochłaniania par rtęci, z uwagi na wyjątkową toksyczność tych odpadów, w przypadku konieczności obniżenia stężenia tego metalu (lub jego związków) w sorbencie przed jego ostatecznym unieszkodliwieniem, można wykorzystać procedurę ługowania. Wymaga to jednak zastosowania agresywnych czynników ługujących, jak np. woda królewska. Jednak takie działanie w istotny sposób zmniejszenia ryzyko skażenia środowiska,
- zregenerowane metodami chemicznymi węgle aktywne charakteryzują się dobrymi właściwościami sorpcyjnymi i mogą znaleźć zastosowanie jako sorbenty. Przykładem zastosowania zregenerowanych węgla aktywnych jest ich wykorzystanie w procesach unieszkodliwiania ziem zanieczyszczonych substancjami organicznymi metodą stabilizacji i zestalania,
- w przypadku, gdy regeneracja zużytych węgla jest niemożliwa lub nieopłacalna, można doprowadzić do destrukcji matrycy węglowej i odzyskania metali, wykorzystując do tego celu energię mikrofal.

Uzyskane wyniki badań poszerzają wiedzę na temat regeneracji i unieszkodliwiania węglowych sorbentów i katalizatorów, a jednocześnie wskazują możliwości wykorzystania zregenerowanych węgla aktywnych.

17. Summary

The present paper deals with the regeneration of spent activated carbons used as metal sorbents and catalyst carriers in which heavy metals make the active phase. Considering selected groups of spent activated carbons representative of the areas of their utilization and being an example of actual wastes, it was shown that:

- with regard to activated carbons used as sorbents for absorbing metals and catalysts obtained on the basis of granular activated carbons, it is possible to recover both metals and regenerated activated carbons. It is feasible in the process of leaching with inorganic solvents using the energy of microwaves or ultrasounds, and electrolysis,
- in the case of catalysts containing noble metals deposited upon dust activated carbons, it is possible to regenerate them. To attain it, it is necessary to remove organic substances from the surface of such catalysts and to reproduce original chemical forms of a given metal. In the case of spent activated carbon-palladium catalysts, the supercritical extraction of CO₂ and hydrogen reduction are effective methods of regeneration,
- regarding activated carbons used to absorb mercury vapours making such wastes extremely toxic, the procedure of leaching can be used if the necessity of decreasing the concentration of this metal (or its compounds) in the sorbent before its final neutralization arises. However, such aggressive leaching agents as aqua regia must be used as they considerably lessen the risk of environmental contamination,
- chemically regenerated activated carbons show good sorptive properties and can be used as sorbents. The utilization of regenerated activated carbons is an example of using them in the neutralization of soils contaminated with organic substances by means of stabilization and solidification,
- when regeneration of spent carbons is impossible or unprofitable, the destruction of the carbon matrix is a way of recovering metals using the energy of microwaves.

The results obtained increase knowledge about regeneration and neutralization of carbon sorbents and catalysts as well as show the potentials of using regenerated activated carbons.