

LIDIA DĄBEK¹
EWA OZIMINA²
ANNA PICHETA-OLEŚ³

Kielce University of Technology
Faculty of Civil and Environmental Engineering
al. Tysiąclecia Państwa Polskiego 7
25-314 Kielce, Poland

¹e-mail: ldabek@tu.kielce.pl,
²e-mail: ozimina@tu.kielce.pl,
³e-mail: vika12@gazeta.pl

ASSESSING THE EFFECT OF IRON IONS ADSORBED ON ACTIVATED CARBON AND THE EFFICIENCY OF DECOMPOSITION OF ORGANIC IMPURITIES USING SELECTED OXIDIZING AGENTS

Abstract

This study analyzes the effect of Fe (II) ions adsorbed on activated carbon on the efficiency of phenol decomposition, using H_2O_2 , Fe^{2+}/H_2O_2 (Fenton's reaction) and 1:1 HNO_3 solutions (in the third case, in the presence of microwaves), and, accordingly, their effect on the sorptive capacity of regenerated activated carbons. The chemical regeneration of the activated carbons using the Advanced Oxidation Process (AOP) method resulted in partial oxidation of the adsorbed organic substance. The presence of Fe(II) ions improved the efficiency of the regeneration process. The oxidation of the adsorbed phenol, however, caused a significant loss of mass of the activated carbon.

Keywords: activated carbon, sorption, regeneration, oxidation, heavy metals

1. Introduction

Removing toxic organic substances from wastewater is a difficult and complex problem and can be achieved by applying physical, chemical, electrochemical and biological methods. Wastewater from the chemical, petrochemical, coke and pharmaceutical industries is particularly difficult to treat, as it contains aromatic organic compounds such as phenol and phenol derivatives. Today, the Advanced Oxidation Process (AOP), which involves using H_2O_2 or Fenton's reaction (Fe^{2+}/H_2O_2), is becoming a more and more popular method of treating organic industrial waste [4, 5, 9]. In this case, hydroxyl radicals generated in the reaction environment are the oxidizing agent [4-9]. An alternative is applying the process of oxidation of the organic compounds previously adsorbed on activated carbon [4-9]. The literature on the subject, for example [4, 6, 8, 9], confirms that activated carbon, added to hydrogen peroxide or Fe^{2+}/H_2O_2 solutions and organic substances, not only plays

the role of a sorbent but also catalyzes the process of formation of hydroxyl radicals. Since the formation of hydroxyl radicals during a Fenton's reaction is directly related to the presence of Fe^{2+} ions, it is essential to determine whether the presence of this metal on the surface of activated carbon affects the effectiveness of the oxidation of the adsorbed organic substances. In this study, the problem was analyzed using the example of oxidation of phenol adsorbed on activated carbon.

2. Experiment

2.1. Isotherms of sorption of Fe(II) ions and phenol from aqueous solutions on virgin and regenerated activated carbons

0.5 g samples of different activated carbons were weighed into conical flasks and treated with 200 cm³ of solutions containing Fe(II) ions with concentrations ranging from 1.5 mg/dm³ to 40 mg/dm³ and phenol (Ph) with concentrations ranging from 50 mg/dm³ to 750 mg/dm³. The flasks were then shaken for three hours. The sorption isotherms were determined for

phenol, Fe^{2+} ions, and phenol and Fe^{2+} ions in the following order: F-300-Ph, F-300-Fe-Ph, F-300-Ph-Fe and F-300-(Fe/Ph).

2.2. Determination of the concentrations of Fe^{2+} ions and phenol

The metal concentration was determined through MERCK Spectroquant tests using a Spectroquant NOVA 60 spectrophotometer. The concentration of phenol was established using a gas chromatograph equipped with a Thermo Scientific MS Focus GC detector and a TRACE-TR-1MS column, operating at temperatures of 40-260°C.

2.3. Regeneration of activated carbons by oxidation of the adsorbed organic impurities

a. using hydrogen peroxide

Five-gram samples of different activated carbons, saturated with phenol and iron ions, were weighed into flasks and treated with 200 cm³ of a hydrogen peroxide solution with a concentration of 0.7 M/L and a pH of 8.1. The samples were then mixed for one hour. The hydrogen peroxide solution was decanted, and the activated carbons were rinsed first with acidified distilled water (1x100 cm³), then with distilled water (4x100 cm³), and, finally, dried at a temperature of 378 K.

b. using Fenton's reaction

Five-gram samples of the analyzed activated carbons, saturated with phenol and iron ions, were placed in 200 cm³ conical flasks and treated with 100 cm³ of distilled water. Then, FeSO_4 and H_2O_2 solutions (with a pH of 3-4) were added simultaneously, maintaining a weight ratio of 1:5 between Fe^{2+} and H_2O_2 . The samples were then shaken for three hours. Subsequently, the solution with Fenton's reagent was decanted, and the carbon was rinsed first with a basic solution (1x30 cm³) with a pH of ~8 to stop the oxidation reaction and then with distilled water (4x100 cm³) and, finally, dried at a temperature of 378 K until a solid mass formed.

c. using an HNO_3 solution in the presence of microwaves

The carbon samples were treated with a 1:1 HNO_3 solution (the proportion being 1g of regenerated activated carbon per 10 cm³ of the oxidizing solution) and then heated for 5 minutes using a microwave field with a frequency of 2450 MHz produced by a Plazmatronika UniClever microwave mineralizer at 80% of the generator's power. The solution above

the carbon was decanted three times. The regenerated activated carbons were rinsed with distilled water until a neutral reaction was reached. Then, they were dried at a temperature of 378 K until a solid mass formed.

2.4. Characteristics of the activated carbons

The porous structure was determined by conducting low-temperature adsorption of nitrogen (77 K). The isotherms of adsorption and desorption were established with the volumetric method by means of a Sorptomatic 1900 analyzer. The total content of the acidic groups was determined through a titration analysis with a 0.01M HCl solution by titrating the excess of the unreacted 0.01M NaOH, which was previously used for treating the carbon samples.

3. Discussion of results

In this study, we analyzed the sorption of phenol (Ph) on virgin F-300 activated carbon (F-300-Ph) and F-300 activated carbon with previously adsorbed Fe(II) ions (F-300-Fe-Ph), the sorption of Fe(II) ions on the carbon with previously adsorbed phenol (F-300-Ph-Fe) as well as the simultaneous sorption of phenol and iron ions (F-300-(Fe/Ph)). The activated carbon selected for the tests, F-300, is characterized by an extended porous structure (Table 1) and moderate surface acidity. The sorptive capacities of virgin F-300 carbon in relation to phenol and Fe(II) ions were 180 mg/g and 5.5 mg/g, respectively (Table 2). It was also found that the previously adsorbed Fe(II) ions did not reduce the sorption of phenol. The results indicate that iron ions were sorbed on active centres other than phenol, but they actively participated in the process. The findings correspond to the results presented in [1-3], which suggest that the sorption of metals takes place on acidic oxygen groups on the surface of the activated carbon, while the presence of basic functional groups contributes to the sorption of phenol. Moreover, the presence of metal improves the sorption of phenol as a result of donor-acceptor interactions. The sorption of the metal ions on the activated carbon with adsorbed phenol was lower, i.e. 5 mg/g for Fe(II). This indicates that, because of their size, the adsorbed particles of phenol cover the active centres capable of sorption of the metal ions or change the chemical character of the surface of the activated carbon. The sorption from the metal ion-phenol mixture, F-300-(Fe/Ph), is much lower; it is 4 mg/g and 110 mg/g for Fe(II) and phenol, respectively. This might be a result of the competition in the diffusion region as well as the occurrence of donor-acceptor interactions between phenol and iron ions in the solution.

Table 1. Characteristics of the virgin F-300 and regenerated carbons

Samples	Oxidation conditions	S [m ² /g]	V [cm ³ /g]	Surface acidity [mmol/g]	Mass loss [%]
F-300	–	965	0.57	0.57	–
F-300/HNO ₃	activated carbon/1:1 HNO ₃ /2450 MHz/80%/5 min	850	0.72	2.20	25
F-300/ H ₂ O ₂	activated carbon/ 0.7 M H ₂ O ₂ /L/60 min	960	0.68	1.60	12
F-300/Fe/ H ₂ O ₂	Fe : H ₂ O ₂ 1:5/60min	910	0.70	1.80	22

Table 2. Comparison of the sorptive capacity of the virgin activated carbon, F-300, in relation to iron ions and phenol from aqueous solutions, according to the order of sorbed substances

F-300 activated carbon-component sorbed as the first-component sorbed as the second (sorption from the mixture)	Sorptive capacity for iron ions, mg/g	Sorptive capacity for phenol, mg/g
F-300	–	180
F-300-Fe-Ph	5.5	170
F-300-Ph-Fe	5.0	180
F-300-(Fe/Ph)	6.0	110

Saturated with phenol and iron ions, the samples of activated carbons were then subjected to chemical regeneration using the following oxidizing agents: a 1:1 HNO₃ solution, in the presence of microwaves [3], a 0.7 M H₂O₂ solution with a pH of 8.1, which, as stated in Ref. [4], contributes to the formation of OH* radicals, and an Fe²⁺/H₂O₂ solution with a pH of 3-4 (Fenton's reaction), responsible for the formation of OH* radicals. It should be noted that the amount of oxidant in the reaction environment was selected in such a way as to ensure oxidation conditions according to stoichiometry.

First, it was vital to assess the influence of the oxidants on the F-300 activated carbon. The results in Table 1 show that the oxidants were responsible for the changes in the porous structure as well as the chemical properties of the sorbent surface. The greatest changes were due to the action of 1:1 nitric acid (V) on the activated carbon. At the boiling point of the solution exposed to microwaves, there was a substantial decrease in the surface area from 965 m²/g to 850 m²/g, and a simultaneous increase in the pore volume, which suggests destruction of the micropores and a rise in the volume of mesopores. The high acidity of the surface testifies to a considerable increase in acidic functional groups. The presence of hydrogen peroxide as well as

Fenton's reagent results in a significant increase in the surface acidity after oxidation, but the changes in the porous structure are negligible. It should be emphasized that in each case there was a considerable loss of mass of the activated carbon.

Applying analogous conditions of oxidation for carbons saturated with phenol and metal ions, i.e. Fe(II), resulted in partial oxidation of phenol. It was possible to reuse the activated carbons to remove the substance from an aqueous solution. The results in Table 3 indicate that:

- the partial oxidation of phenol, occurring after treating activated carbon with an H₂O₂ or an Fe₂+/H₂O₂ solution, was not dependent on the amount of adsorbed Fe(II) ions or the order of sorption; the partial oxidation allowed resorption of 100 mg/g of phenol; the sorption, however, was higher in the presence of Fe(II) ions adsorbed by the activated carbons; direct action of hydrogen peroxide did not lead to phenol oxidation;
- applying a 1:1 HNO₃ solution on carbons saturated with phenol and Fe(II) ions caused a considerable decrease in the sorptive capacity of the carbons in relation to phenol from 180 mg/g to 90 mg/g due to oxidation; the sorptive capacity of the carbons with regard to iron ions was higher for carbon saturated with phenol only (F-300-Ph) than for virgin carbon (F-300).

In studying the efficiency of oxidation of phenol adsorbed on the F-300 activated carbon, it was found that the oxidation was only partial under the predetermined conditions, maintaining the stoichiometric ratio of the adsorbed organic substance to the oxidant. This might be due to the fact that phenols adsorbed on activated carbons are prone to polymerization, which is likely to change the oxidation process. Moreover, the amount of oxidant required for the reaction may be higher than when the process takes place in a solution. Another reason for the partial oxidation of phenol might be the reaction of the oxidant with the carbon matrix, which results in a considerable loss of mass of the activated

carbon. The presence of metal on the surface of the activated carbon is also responsible for a greater loss of the sorbent mass.

Table 3. Assessing the sorptive capacity of the spent F-300 activated carbon according to the regeneration conditions and the order of sorbed substances

Regenerated activated carbon	Regenerating/oxidizing agent	Sorptive capacity of regenerated activated carbon, mg/g			
		Unary solutions		Mixture (Fe/Ph)	
		Fe	Ph	Fe	Ph
F-300	H ₂ O ₂	4	120	4	120
	Fe/H ₂ O ₂	6	110	6	100
	1:1 HNO ₃	6	80	6	90
F-300-Fe-Ph	H ₂ O ₂	2	110	2	120
	Fe/H ₂ O ₂	3	100	3	100
	1:1 HNO ₃	3	90	3	90
F-300-Ph-Fe	H ₂ O ₂	2	120	2	120
	Fe/H ₂ O ₂	2	110	2	100
	1:1 HNO ₃	3	90	3	90
F-300-(Fe/Ph)	H ₂ O ₂	2	120	2	120
	Fe/H ₂ O ₂	2	100	2	100
	1:1 HNO ₃	3	90	3	90

The results show that the chemical regeneration of the activated carbons saturated with phenol using such oxidants as H₂O₂ and Fe²⁺/H₂O₂ resulted in partial oxidation of the adsorbed organic substance. The presence of adsorbed Fe(II) ions increased the efficiency of the regeneration, and, in consequence, the sorptive capacities of the regenerated activated carbons. However, the oxidation of the adsorbed organic substance led to a considerable mass loss of the activated carbon.

The work reported herein has been undertaken as part of project N N205 1993 33 funded by the Ministry of Science and Higher Education. In the academic year 2011/2012, Anna Picheta-Oleś, who is a PhD student at the Kielce University of Technology, has been awarded a grant co-financed by the EU European Social Fund within the Programme for the Development of the Educational Potential of the Kielce University of Technology: Education for success, Agreement No UDA-POKL.04.01.01-00-175/08-03, Priority IV, Measure 4.1, Action 4.1.1.

References

- [1] Bansal R. Ch., Goyal M.: *Activated Carbon Adsorption*, 2005, CRC Press.
- [2] 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, pp. 6117-6122.
- [3] Dąbek L.: *Regeneracja zużytych węgla aktywnych (Regeneration of spent activated carbons)*, Monografie, Studia, Rozprawy, Wydawnictwo Politechniki Świętokrzyskiej, M1, Kielce 2007.
- [4] Huang H.H., Lu M.C., Chen J.N., Lee C.T.: *Catalytic decomposition of hydrogen peroxide and 4-chlorophenol in the presence of modified activated carbons*, *Chemosphere*, 2003, 51, pp. 935-943.
- [5] Luis A., Lombraña J.I., Varona F., Menéndez A.: *Kinetic study and hydrogen peroxide consumption of phenolic compounds oxidation by Fenton's reagent*, *Korean J. Chem. Eng.*, 2009, 26(1), pp. 48-56.
- [6] Richard S., Horng R.S., Tseng I.-Chin.: *Regeneration of granular activated carbon saturated with acetone and isopropyl alcohol via a recirculation process under H₂O₂/UV oxidation*, *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 154, pp. 366-372.
- [7] Tekin H., Bilkay O., Ataberk S.S., Balta T.H., Ceribasi H., Sanin D., Filiz B. Dilek F.B., Yetis U.: *Use of Fenton oxidation to improve the biodegradability of a pharmaceutical wastewater*, *Journal of Hazardous Materials*, 2006, B136, pp. 258-265.
- [8] 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, pp. 1049-1054.
- [9] 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*, *Journal of Hazardous Materials*, 1994, Vol. 38, pp. 373-388.

Lidia Dąbek
Ewa Ozimina
Anna Picheta-Oleś

Ocena wpływu zaadsorbowanych na węglu aktywnym jonów żelaza na skuteczność degradacji zanieczyszczeń organicznych wybranymi czynnikami utleniającymi

1. Wprowadzenie

Usuwanie ze ścieków toksycznych substancji organicznych to trudny i złożony problem wymagający stosowania różnorodnych metod fizycznych, chemicznych, elektrochemicznych oraz biologicznych. Szczególnie trudne jest oczyszczanie ścieków pochodzących z przemysłu chemicznego, petrochemicznego, koksowniczego oraz farmaceutycznego zawierających aromatyczne związki organiczne w tym fenol i jego pochodne. W odniesieniu do tych ścieków coraz częściej rozważa się możliwość wykorzystania reakcji utleniania zanieczyszczeń organicznych metodą AOP (Advanced Oxidation Process) z wykorzystaniem H_2O_2 lub reakcji Fentona (Fe^{2+}/H_2O_2) [4, 5, 9]. W tym przypadku czynnikiem utleniającym są generowane w środowisku reakcji rodniki hydroksylowe [4-9]. Rozważa się również możliwość prowadzenia procesu utlenienia związków organicznych po ich wcześniejszym zaadsorbowaniu na węglu aktywnym [4-9]. Jednocześnie jak wskazują dane literaturowe [4, 6, 8, 9] węgiel aktywny wprowadzony do roztworu nadtlenu wodoru jak i Fe^{2+}/H_2O_2 oraz substancje organiczne, nie tylko pełni rolę sorbentu ale również katalizuje proces powstawania rodników hydroksylowych. Z uwagi na to, że w reakcji Fentona powstawanie rodników hydroksylowych jest bezpośrednio związane z obecnością jonów Fe^{2+} powstaje pytanie, czy obecność tego metalu na powierzchni węgla aktywnych wpływa na efektywność utlenienia zaadsorbowanych substancji organicznych. To zagadnienie jest przedmiotem prezentowanej pracy i jest analizowane na przykładzie utleniania fenolu zaadsorbowanego na węglu aktywnym.

2. Część doświadczalna

2.1. Izotermy sorpcji jonów Fe(II) oraz fenolu z roztworów wodnych na węglu aktywnym świeżym i węglach zregenerowanych

W kolbach stożkowych odważono po 0,5 g badanych węgli aktywnych. Naważki zadawano odpowiednio roztworami (o objętości 200 cm^3) zawierającymi jony Fe(II) w zakresie stężeń od $1,5\text{ mg/dm}^3$ do 40 mg/dm^3 oraz fenol (Ph) w zakresie stężeń od 50 mg/dm^3 do 750 mg/dm^3 . Całość wytrząsano przez 3 godziny. Wyznaczono izotermy sorpcji fenolu F-300-Ph i z roztworów wodnych w odpowiedniej kolejności (F-300-Fe-Ph, F-300-Ph-Fe) i ich mieszaniny F-300-(Fe/Ph).

2.2. Oznaczanie stężenia jonów Fe^{2+} i fenolu

Stężenie metalu oznaczono z wykorzystaniem testów MERCK Spectroquant przy użyciu spektrofotometru Spectroquant NOVA 60. Stężenie fenolu oznaczano z wykorzystaniem chromatografu gazowego z detektorem MS Focus GC Thermo Scientific, z kolumną TRACE-TR-1MS, pracującego w zakresie temperatur $40\text{-}260^\circ\text{C}$.

2.3. Regeneracja węgla aktywnych poprzez utlenianie zaadsorbowanych zanieczyszczeń organicznych

a. nadtleniem wodoru

Naważki 5 g badanych węgli aktywnych po nasyceniu fenolem i jonami żelaza zadawano 200 cm^3 roztworu nadtlenu wodoru o stężeniu $0,7\text{ M/L}$ o pH 8,1 i całość mieszano przez 1 godzinę. Następnie roztwór nadtlenu wodoru dekantowano, a węgle aktywne przemywano $1 \times 100\text{ cm}^3$ zakwaszonej wody destylo-

wanej oraz $4 \times 100 \text{ cm}^3$ wody destylowanej i następnie suszono w temperaturze 378 K.

b. z wykorzystaniem reakcji Fentona

W kolbach stożkowych o pojemności 200 cm^3 odważono po 5 g każdego z badanych węgli aktywnych nasyconych fenolem i jonami żelaza, a następnie dodano po 100 cm^3 wody destylowanej, po czym wprowadzono jednocześnie roztwory FeSO_4 i H_2O_2 (pH roztworu wynosiło 3-4) zachowując stosunek wagowy $\text{Fe}^{2+} : \text{H}_2\text{O}_2$ jak 1:5 i całość wytrząsano przez 3 godziny. Następnie roztwór z odczynnikami Fentona dekantowano, węgiel płukano 30 cm^3 roztworem zasady o pH ~ 8 (w celu przerwania reakcji utlenienia) oraz wodą destylowaną ($4 \times 100 \text{ cm}^3$) i suszono w temperaturze 378 K do stałej masy.

c. w środowisku kwasu HNO_3 w obecności mikrofal

Naważkę węgla zadawano roztworem kwasu 1:1 HNO_3 (w proporcji 1 g regenerowanego węgla aktywnego: 10 cm^3 roztworu utleniającego) i ogrzewano przez 5 minut z wykorzystaniem pola mikrofal o częstotliwości 2450 MHz (wykorzystując mineralizator mikrofalowy UniClever firmy Plazmatronika przy wykorzystaniu 80% mocy generatora). Następnie roztwór z nad węglą zlewano. Procedurę powtarzano trzykrotnie. Zregenerowane węgle aktywne płukano wodą destylowaną do odczynu obojętnego, a następnie suszono w temperaturze 378 K do stałej masy.

2.4. Charakterystyka węgli aktywnych

Strukturę porowatą określono na podstawie badań niskotemperaturowej adsorpcji azotu (77 K). Izo-termę adsorpcji i desorpcji wyznaczono metodą objętościową przy użyciu aparatu Sorptomatic 1900. Sumaryczną zawartość grup o charakterze kwasowym oznaczono w analizie miareczkowej roztworem $0,01 \text{ M HCl}$ odmiareczkując nadmiar nieprzereagowanego $0,01 \text{ M NaOH}$, którym uprzednio zadano próbki badanych węgli.

3. Omówienie wyników

W pierwszym etapie badań przeprowadzono sorpcję fenolu (Ph) na świeżym węglu aktywnym F-300 (F-300-Ph), na węglu aktywnym F-300 z zaadsorbowanymi wcześniej jonami Fe(II) (F-300-Fe-Ph) oraz sorpcję jonów metalu Fe(II) na węglu z zaadsorbowanym wcześniej fenolem (F-300-Ph-Fe), jak również równoczesną sorpcję fenolu i jonów żelaza (F-300-(Fe/Ph)). Wybrany do badań węgiel aktywny F-300 charakteryzuje się rozwiniętą strukturą porowatą (tab. 1), umiarkowaną kwasowością powierzch-

ni. Wyznaczona zdolność sorpcyjna świeżego węgla F-300 względem fenolu wynosi 180 mg/g , względem jonów Fe(II) wynosi $5,5 \text{ mg/g}$ (tab. 2). Jednocześnie stwierdzono, że zaadsorbowane wcześniej jony Fe(II) nie wpływają na zmniejszenie sorpcji fenolu. Wyniki te wskazują, że jony żelaza sorbują się na innych centrach aktywnych niż fenol, ale również aktywnie uczestniczą w tym procesie. Jest to zgodne z danymi literaturowymi [1-3] wskazującymi, że sorpcja metali zachodzi na kwasowych grupach tlenowych na powierzchni węgla aktywnego, natomiast sorpcji fenolu sprzyja obecność grup funkcyjnych o charakterze zasadowym. Jednocześnie obecność metalu dzięki interakcji donorowo-akceptorowej zwiększając sorpcję fenolu. Natomiast sorpcja jonów metalu na węglu aktywnym z zaadsorbowanym fenolem jest mniejsza i wynosi dla Fe(II) 5 mg/g . To wskazuje, że zaadsorbowane cząsteczki fenolu z uwagi na swoją wielkość zasłaniają centra aktywne zdolne do sorpcji jonów metali albo zmieniają charakter chemiczny powierzchni węgla aktywnego. Sorpcja z mieszaniny jon metalu-fenol F-300-(Fe/Ph) jest zdecydowanie mniejsza i wynosi dla Fe(II) 4 mg/g , a dla fenolu 110 mg/g . Fakt ten można wyjaśnić wynikiem konkurencji w obszarze dyfuzyjnym, jak i występowaniem oddziaływań donorowo-akceptorowych fenol-jon żelaza w roztworze.

Następnie nasycone fenolem i jonami żelaza węgle aktywne poddano chemicznej regeneracji wykorzystując jako czynniki utleniające: roztwór 1:1 HNO_3 w obecności mikrofal [3]; roztwór $0,7 \text{ M H}_2\text{O}_2$ (o pH 8,1, co zgodnie z danymi literaturowymi [4] sprzyja powstawaniu rodników OH^*); roztwór $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ o pH = 3-4 (reakcja Fentona), w którym na skutek reakcji powstają rodniki OH^* . Należy podkreślić, że ilość utleniacza w środowisku reakcji została tak dobrana, aby zapewnić warunki utlenienia zgodne ze stechiometrią.

W pierwszym etapie oceniono wpływ działania utleniaczy bezpośrednio na węgiel aktywny F-300. Przedstawione w tabeli 1 wyniki wskazują, że na skutek działania czynników utleniających obserwuje się zmiany w strukturze porowatej jak i charakterze chemicznym powierzchni sorbentu. Przy czym zdecydowanie największe zmiany zachodzą na skutek działania na węgiel aktywny kwasem azotowym (V) 1:1. W temperaturze wrzenia roztworu w obecności mikrofal obserwuje się znaczne obniżenie powierzchni właściwej z $965 \text{ m}^2/\text{g}$ do $850 \text{ m}^2/\text{g}$, przy jednoczesnym wzroście objętości porów, co wskazuje na niszczenie mikroporów i wzrost objętości mezoporów. Jedno-

częściej wysoka kwasowość powierzchni świadczy o zdecydowanym wzroście kwasowych grup funkcyjnych na powierzchni węgla aktywnego. Natomiast w efekcie działania zarówno nadtlenu wodoru jak i odczynnika Fentona obserwuje się znaczący wzrost kwasowości powierzchni po utlenieniu, podczas gdy zmiany struktury porowatej są nieznaczne. Należy jednak podkreślić, że we wszystkich przypadkach obserwuje się znaczący ubytek masy węgla aktywnego.

Zastosowanie analogicznych warunków utleniania w stosunku do węgla nasyconych fenolem i jonami metalu Fe(II) skutkuje częściowym utlenieniem fenolu i możliwością ponownego zastosowania węgla aktywnych do usuwania tej substancji z roztworu wodnego. Przedstawione w tabeli 3 wyniki badań wskazują, że:

- na skutek działania zarówno roztworu H_2O_2 jak i Fe_2+/H_2O_2 na węgiel aktywny niezależnie od zaadsorbowanych jonów Fe(II) jak i kolejności sorpcji, następuje częściowe utlenienie zaadsorbowanego fenolu, co stwarza możliwość powtórnej sorpcji fenolu na poziomie 100 mg/g. Przy czym sorpcja ta jest wyższa w przypadku tych węgla aktywnych, na powierzchni których obecne były zaadsorbowane jony Fe(II). Należy zaznaczyć, że bezpośrednie działanie nadtlenu wodoru na fenol nie prowadzi do utlenienia tego związku.
- w efekcie działania roztworu 1:1 HNO_3 na węgle nasycone fenolem i jonami Fe(II) następuje znaczne zmniejszenie zdolności sorpcyjnych względem fenolu z poziomu 180 mg/g do 90 mg/g po utlenieniu. Natomiast zaobserwowano wzrost zdolności sorpcyjnej względem jonów żelaza w przypadku utlenienia węgla aktywnego nasyconego tylko fenolem (F-300-Ph), w porównaniu do węgla świeżego F-300.

Przedstawione wyniki badań dotyczące oceny skuteczności utleniania fenolu zaadsorbowanego na węglu aktywnym F-300 wskazują, że w zadanych warunkach, zapewniających stechiometryczny stosunek ilości zaadsorbowanej substancji organicznej i utleniacza, następuje tylko częściowe utlenienie tej ostatniej. Przyczyną tego może być fakt, że fenole zaadsorbowane na węglach aktywnych mają tendencję do polimeryzacji, co prawdopodobnie ma wpływ na inny przebieg reakcji utlenienia i być może wymaga większej ilości utleniacza niż w przypadku, gdy proces ten biegnie w roztworze. Z drugiej strony przyczyną częściowego utlenienia fenolu może być reakcja utleniacza z matricą węglową, o czym świadczy duży ubytek masy

węgla aktywnego. Również i w tym przypadku obecność metalu na powierzchni węgla aktywnego skutkuje większym ubytkiem masy sorbentu.

Przedstawione wyniki badań wskazują, że chemiczna regeneracja węgla aktywnych nasyconych fenolem z wykorzystaniem utleniaczy takich jak H_2O_2 oraz Fe^{2+}/H_2O_2 skutkuje częściowym utlenieniem zaadsorbowanej substancji organicznej. Obecność zaadsorbowanych jonów Fe(II) zwiększa skuteczność tej regeneracji, a tym samym zwiększa zdolność sorpcyjną zregenerowanych węgla aktywnych. Niestety negatywnym skutkiem procesu utleniania zaadsorbowanej substancji organicznej jest znaczący ubytek masy węgla aktywnego.

Praca sfinansowana przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach projektu badawczego nr N N205 1993 33. Studentka studiów III stopnia Anna Picheta-Oleś w roku akademickim 2011/2012 otrzymuje stypendium naukowe współfinansowane ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego – projekt „Program Rozwojowy Potencjału Dydaktycznego Politechniki Świętokrzyskiej w Kielcach: kształcenie na miarę sukcesu”, Umowa UDA-POKL.04.01.01-00-175/08-03, Priorytet IV, Działanie 4.1, Poddziałanie 4.1.1.