

Alicja PUSZKAREWICZ, Jadwiga KALETA,
Dorota PAPCIAK

ZAKŁAD OCZYSZCZANIA I OCHRONY WÓD
POLITECHNIKA RZESZOWSKA

ZASTOSOWANIE PYLISTYCH ADSORBENTÓW NATURALNYCH DO USUWANIA FENOLU Z WODY

THE USE OF NATURAL POWDERY ADSORBENTS FOR THE REMOVAL OF PHENOL FROM WATER

The article presents the results of studies on the use of powdery adsorbents to remove phenol from aqueous solutions. The following powdery adsorbents were used: activated carbon Norit SA Super (PWA), natural minerals: attapulgite - Abso'net Superior Special (ASS) and alganite - Abso'net Multisorb (AM). The effectiveness of the tested adsorbents was compared. Tests were performed under non-flowing conditions, in series, depending on the type and dose of adsorbents. Tests were conducted on a model solution of phenol with the initial concentration of $C_0 = 20 \text{ mg/dm}^3$, at the temp. of 200 C. The optimal conditions for carrying out the adsorption process - pH, time of slow stirring and sedimentation were determined in tests. It was found that the adsorption of phenol better carried out at neutral and acidic conditions. Time slow stirring of emulsion was 1 hour; sedimentation time 24 hours. The best adsorbent of phenol was activated carbon (PWA) for which, using the dose $D = 10 \text{ mg/dm}^3$ was obtained the adsorption capacity of $P = 0.46 \text{ g/g}$, with an efficacy (reduction in the concentration of phenol in water) of almost 25%. Complete removal (100%) of phenol was obtained with a dose of carbon $D = 200 \text{ mg/dm}^3$.

Alganite mineral (AM) also proved to be very effective in adsorption of phenol, although its the adsorption capacity was twice less than the PWA and for a dose of 10 mg/dm^3 amounted $P = 0.21 \text{ g/g}$. Almost complete removal of phenol (99.9%) was obtained for a dose of 500 mg/dm^3 .

The lowest efficiency (removal of phenol in 98.7% was obtained only at a dose of 1000 mg/dm^3) showed natural attapulgite - Abso'net Superior Special (ASS) for which the sorption capacity (at a dose of 10 mg/dm^3) amounted to $P = 0.13 \text{ g/g}$. Studies have shown that natural adsorbent alganite - Abso'net Multisorb (AM) with particle size of $<0.1 \text{ mm}$, could be an alternative to acti-vated carbons for effective pretreatment of solutions containing phenol concentrations not exceeding 20 mg/dm^3 .

1. Wprowadzenie

Fenol oraz jego pochodne (chlorofenol, nitrofenol, metylofenol, krezol etc.) należą do zanieczyszczeń wysoce toksycznych, a ich występowanie ściekach przemysłowych i komunalnych, w wodach podziemnych oraz w wodzie do picia niesie wysokie zagrożenie dla środowiska i zdrowia ludzkiego. Obecność fenolu w środowisku wodnym może spowodować obniżenie jakości wody, jak też prowadzić do śmierci organizmów wodnych. Prawie wszystkie fenole są toksyczne, a niektóre z nich rakotwórcze dla człowieka. Jeżeli jego stężenie przekracza wartość $5,6 \text{ g/m}^3$ wówczas zakłóca on procesy samooczyszczania wód. Natomiast przy stężeniach powyżej 30 g/m^3 całkowicie hamuje fotosyntezę [6].

Najprostszym i najczęściej występującym fenolem jest jednowodorotlenowa pochodna benzenu czyli fenol o wzorze sumarycznym $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ [12]. Fenol posiada charakterystyczny, nieprzyjemny zapach. Związek ten jest słabym kwasem i ulega dysocjacji na jon fenolanowy i proton. Ze względu na właściwości kwasowe fenol nazywany był też kwasem karbolowym [4]. Fenol jest substancją organiczną bardzo aktywną chemicznie – utlenia się stosunkowo łatwo, przy czym następuje rozerwanie pierścienia aromatyczne-go i powstanie kwasów alifatycznych [5].

Fenole występujące w środowisku wodnym mogą mieć pochodzenie naturalne bądź antropogeniczne. Naturalnymi źródłami fenolu są m.in. pożary lasów, pastwiska i naturalny rozkład materiału ligninocelulozowego [4]. Fenole i ich pochodne wytwarzane są przez organizmy żywe, głównie przez rośliny [12]. Są zawarte w wydzielinach korzeniowych roślin, a także wchodzą w skład barwników owoców i kwiatów [20]. Są produktami przemiany materii, mogą występować w moczu zwierząt i być wydzielane przez rośliny wodne. Mogą być wytwarzane w czasie rozkładu naturalnego związków humusowych, lignin i białka. Znaczne ilości fenoli znajdują się w ropie naftowej oraz żywicach naturalnych [12]. Obecność fenoli w ekosystemach jest również związana z produkcją oraz degradacją wielu pestycydów, a także z wytwarzaniem ścieków przemysłowych i komunalnych [18]. W ściekach miejskich zawartość fenoli jest zwykle niewielka. Duże ich ilości (do kilku g/m^3) występują w ściekach z różnych gałęzi przemysłu głównie koksowni, gazowni, fabryk mas plastycznych, włókien syntetycznych, zakładów zgazowania paliw stałych, przeróbki ropy naftowej, produkcji barwników, środków ochrony roślin, zakładów farmaceutycznych. Fenole występują też w ściekach z innych zakładów przemysłowych, w których fenol jest wykorzystywany jako surowiec.

Fenol może wchodzić w reakcje ze związkami nieorganicznymi, tworząc nitrofenole, chlorofenole, kwasy fenolosulfonowe, które mogą powstawać w procesie chlorowania wody i ścieków [16]. Fenol wykryto także w materiałach uwalnianych z składowisk odpadów komunalnych i składowisk odpadów niebezpiecznych oraz stwierdzono ich obecność w wodzie gruntowej w pobliżu tych miejsc [2]. W wodach podziemnych w okolicach składowiska odpadów w Zielonej Górze stężenia maksymalne fenoli wynosiły około $1,1 \text{ g/m}^3$. Natomiast w wodzie podziemnej, która została pobrana w odległości około 100 m od wysypiska Sianów fenole występowały w znacznie większych ilościach. Minimalna zawartość fenoli wynosiła $1,6 \text{ g/m}^3$, a maksymalna $34,1 \text{ g/m}^3$ [16].

W wodzie przeznaczonej do picia normowane są uboczne produkty chlorowania wody, a wśród nich 2,4,6 – trichlorofenol. Zgodnie z polskimi wymaganiami – Rozporządzenie Ministra Zdrowia (Dz.U. 2015 poz. 1989) z dnia 13 listopada 2015 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi dopuszczalne stężenie tego związku wynosi $0,200 \text{ mg/l}$.

Według Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 18 listopada 2014 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego (Dz.U. 2014 poz. 1800) najwyższe dopuszczalne stężenie fenoli lotnych (indeks fenolowy) wprowadzanych do wód lub do ziemi ze ściekami przemysłowymi wynosi 0,1 mg/l.

Fenol ulega biodegradacji w środowisku wodnym, jednak tylko, gdy nie występuje w stężeniach toksycznych dla mikroorganizmów [14]. Dlatego też konieczne jest opracowanie skutecznych a za razem tanich metod usuwania fenoli ze ścieków. Do usuwania fenoli z roztworów wodnych można wykorzystać fotokatalityczne utlenianie [3,7] i adsorpcję. Jako adsorbenty stosowane są różne materiały takie jak: węgiel aktywny, minerały pochodzenia naturalnego, polimery syntetyczne czy materiały odpadowe [11].

Prowadzono badania nad oceną skuteczności tańszych adsorbentów, takich jak torf, popioły lotne, bentonit i inne materiały, dla których uzyskiwano dużą skuteczność usuwania fenolu. Dodatkową zaletą tej metody jest możliwość spalenia adsorbentu i ponownego użycia [8, 16, 22, 24].

Proces adsorpcji w określonym układzie (przepływowym lub nieprzepływowym) trwa do momentu ustalenia się równowagi dynamicznej stężenia adsorbentu pozostającego w roztworze i znajdującego się na wewnętrznej powierzchni adsorbentu (stężenie równowagowe). Czas osiągnięcia stanu równowagi zależy m. in. od wielkości cząsteczek adsorbentu i jego podatności na proces sorpcji. W stanie równowagi dynamicznej istnieje określony rozdział adsorbentu między roztworem a adsorbentem. Rozdział ten opisuje się za pomocą izoterm adsorpcji, przedstawiających zależność między ilością substancji zaadsorbowanej przez jednostkę masy adsorbenta, a stężeniem równowagowym adsorbentu w stałej temperaturze. Równanie Freundlicha ze względu na prostą budowę, łatwość rozwiązania matematycznego oraz wystarczającą dokładność w opisie wyników eksperymentalnych jest powszechnie stosowane, zwłaszcza w odniesieniu do naturalnych roztworów wodnych [10].

W niniejszym artykule skoncentrowano się na określeniu skuteczności usuwania fenolu przy użyciu takich adsorbentów jak: węgiel aktywny Norit SA Super (PWA) oraz naturalne minerały: attapulgit - Abso'net Superior Special (ASS), oraz alganite - Abso'net Multisorb (AM). Węgiel aktywny, jeden z najpopularniejszych adsorbentów o dużej powierzchni właściwej i rozwiniętej strukturze porowatej, został użyty jako materiał porównawczy.

2. Materiały i metodyka badań

Przedmiotem badań był modelowy roztwór wodny fenolu (C_6H_5OH). Sporządzono go na bazie wody destylowanej, do której dodawano związki fenolu. Stężenie początkowe fenolu w wodzie wynosiło $C_0 = 20 \text{ mg/dm}^3$.

W badaniach laboratoryjnych jako materiały adsorpcyjne zastosowano pyliste frakcje następujących surowców:

- mineralny Abso'Net Superior Special (ASS),
- mineralny Abso'net Multisorb (AM),
- węgiel aktywny Norit SA Super (PWA)

Uziarnienie adsorbentów było mniejsze niż 0,1 mm

2.1 Charakterystyka materiału adsorpcyjnego Abso'Net Superior Special (ASS)

Właściwości materiału według karta katalogowej firmy Horpol- dystrybutora:

- gęstość nasypowa - 500 [g/dm³]
- wytwarzany z drobno zmielonego minerału o nazwie attapulgit, podczas procesu aktywacji
- w wysokiej temperaturze,
- jest to produkt naturalny (nie zawiera dodatków chemicznych, nie jest modyfikowany),
- jest produktem o bardzo niskiej emisji pyłów,
- jest ognioodporny,
- nie jest szkodliwy dla ludzi i zwierząt,
- jest odporny na ścieranie przy poddaniu działaniu mechanicznemu,
- po wchłonięciu płynu nie ulega rozkładowi,
- charakteryzuje się doskonałymi właściwościami adsorpcyjnymi oraz mechanicznymi,
- ma dobrą skuteczność przy wchłanianiu kwasów, w tym silnych,
- jest przeznaczony do usuwania wszelkiego typu wycieków, od płynów przemysłowych, zawiesin wodnych, przez węglowodory (ropa, benzyna, oleje), rozpuszczalniki organiczne, do kwasów i związków zasadowych,
- posiada atest PZH.

Attapulgit jest to glinokrzemian włóknisty (ang. fibrillar silicate) o wzorze chemicznym $Mg_5[Al]Si_8O_{20}(OH)_4$, wykazujący się dość dużą pojemnością sorpcyjną oscylującą w przedziale 0,15 - 0,30 mval/g¹. Podobnie jak zeolity charakteryzują się cechami sita molekularnego [23].

2.2 Charakterystyka materiału adsorpcyjnego Abso'net Multisorb (AM)

Właściwości materiału według karty katalogowej firmy Horpol-dystrybutora:

- wytwarzany z drobno zmielonego minerału o nazwie Alganite,
- gęstość nasypowa - 500 [g/dm³],
- bardzo niska emisja pyłów i wysoka zdolność wchłaniania,
- lekki, łatwy w transporcie i wygodny w stosowaniu;
- odporny na ścieranie przy poddaniu działaniu mechanicznemu;
- po wchłonięciu płynu nie ulega rozkładowi,
- przeznaczony do usuwania wszelkiego typu wycieków, od płynów przemysłowych, zawiesin wodnych, przez węglowodory (ropa, benzyna, oleje), rozpuszczalniki organiczne, do związków zasadowych;
- charakteryzuje się dobrymi właściwościami adsorpcyjnymi oraz mechanicznymi;
- przeznaczony do stosowania zarówno wewnątrz jak i na zewnątrz pomieszczeń, do usuwania wycieków spod maszyn, urządzeń, nieszczelnych pojemników i beczek oraz placów manewrowych.
- powszechnie używany przez przemysł ogólny, sektor energetyczny, firmy serwisowe i sprzątające, kolej, straż pożarną, firmy transportowe, itd.;
- posiada atest PZH.

Alganite - jest wyprodukowany z zaolejonych łupków mineralnych po ich odolejeniu w procesie (ekstrakcji), w wyniku czego otrzymuje się porowaty, chłonny, o strukturze siatkowatej materiał. Jest jednym z nielicznych materiałów, których produkcja jest ekologiczna i nie powoduje wzrostu emisji dwutlenku węgla. Podczas wytwarzania pozyskuje się więcej energii niż zużywa.

Alganite jest produktem hydrofobowym, odpornym na zasiedlanie bakterii wg - karta katalogowa [19].

2.3 Charakterystyka węgla aktywnego (PWA)

W badaniach wykorzystano pylisty węgiel aktywny Norit SA Super, wytwarzany z wyselekcjonowanych materiałów pochodzenia roślinnego i aktywowany parą wodną, charakteryzujący się dużą pojemnością adsorpcyjną w odniesieniu do związków organicznych [9]. Węgłe aktywowane w ten sposób charakteryzują się dobrze rozwiniętym układem mikroporów i zwiększonym udziałem mezoporów, co przedstawia tab. 1.

Tabela 1. Charakterystyka węgla aktywnego Norit SA Super [1]
Table 1. Characteristics of activated carbon Norit SA Super [1]

Mikropory	Mezopory				
Suma <2 nm	2-3 nm	3-5 nm	5-10 nm	10-50 nm	Suma 2-50 nm
Objętość [cm³/g]					
0,392	0,077	0,052	0,082	0,116	0,327

2.3 Sposób prowadzenia badań

Proces adsorpcji przeprowadzono z zastosowaniem adsorbentu wysuszonego w temperaturze 105°C. Zawartość fenolu oznaczono metodą pośrednią polegającą na określaniu zawartości węgla organicznego przy pomocy laboratoryjnego analizatora TOC Sievers InnovOx firmy GE Analytical Instruments. Sporządzono krzywą wzorcową (przebieg liniowy) dla zakresu stężeń fenolu stosowanych w pracy. Przed oznaczeniem każda próbka była przesączona przez sączek. Każda seria zawierała kolby dodatkowe stanowiące próby ślepe (z adsorbentem bez adsorbentu).

Badania prowadzono w warunkach statycznych (nieprzepływowych). Wykonywane były seriami w zależności od dawki pylistego adsorbentu.

Testy laboratoryjne zostały przeprowadzone w dwóch etapach:

I etap – badania mające na celu ustalenie wstępnych warunków prowadzenia procesu adsorpcji - wpływ pH i kinetyka procesu

II etap – określenie wpływu dawki adsorbentu na skuteczność adsorpcji i wyznaczenie izoterm adsorpcji Freundlicha.

2.4.1. Wpływ pH na proces adsorpcji

Badania wykonano dla pH: 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13. Do 250 ml adsorptywu zadawkowano 12,5 mg adsorbentu, wstrząsano 0,5 godziny, a po sedymentacji (24h) wykonano oznaczenia fenolu w roztworze.

2.4.2. Wpływ czasu kontaktu na proces adsorpcji w warunkach statycznych (kinetyka adsorpcji)

Wpływ czasu kontaktu na proces adsorpcji wyznaczano przy dawce sorbentu wynoszącej 50 mg/dm³. Stężenie początkowe fenolu w badanej wodzie wynosiło $C_0 = 20$ mg/dm³, pH= 7. Do pięciu kolb stożkowych zawierających po 250 cm³ wsypano odważki adsorbentu. Następnie każdą z kolb wstrząsano kolejno przez 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0, 4,5, 5,0, godzin i pozostawiono na 24 godziny sedymentacji. Po tym czasie próbki przesączono i wykonano oznaczenia fenolu.

Adsorpcję fenolu (pojemność adsorpcyjną) wyznaczono z zależności:

$$q_r = \frac{V \times (C_0 - C)}{m} \quad (\text{g/g}) \quad (1)$$

gdzie: V - objętość adsorptywu (dm³)

C_0 i C - stężenie początkowe i równowagowe fenolu (g/m³),

m - masa adsorbentu (g)

2.4.3. Wpływ dawki adsorbentu na skuteczność adsorpcji

Wpływ dawki adsorbentu na skuteczność adsorpcji fenolu przeprowadzono przy pH = 7, czasie kontaktu 3,5 h, dla dawek AM, ASS i PWA od 1 – 1000 mg/dm³.

2.4.4. Izotermy adsorpcji

Rozdział adsorbentu między roztworem a adsorbentem w stanie równowagi opisany został przez izotermy adsorpcji Freundlicha, które przedstawiają zależność między ilością substancji zaadsorbowanej, a stężeniem równowagowym.

W formie wykładniczej równanie to ma postać:

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

gdzie:

y/m - pojemność adsorpcyjna,

K - stała izotermy,

n - stała izotermy

C - stężenie równowagowe,

Badania realizowano w naczyniach o zawartości $0,5 \text{ dm}^3$ adsorptywu, dla stężenia fenolu $C_0 = 20 \text{ mg/dm}^3$ i zmiennych dawek testowanych adsorbentów od $1 - 1000 \text{ mg/dm}^3$. Zawartość adsorbentu w stanie równowagi q_r , po 3,5 godzinach wstrząsania i 24 godzinach sedimentacji dla testowanych węgli, obliczono ze wzoru (1).

Izotermy adsorpcji fenolu na testowanych adsorbentach wyznaczono dla temp. 20°C , przy pH 7,0.

3. Wyniki i dyskusja

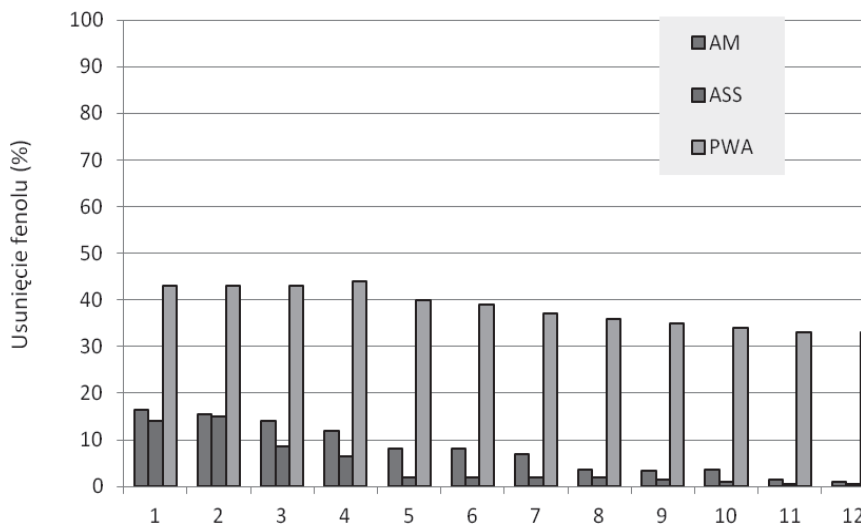
3.1 Wpływ pH

Stężenia końcowe fenolu (skuteczność adsorpcji) w różnych zakresach pH zawarte są w tabeli 2. Wpływ odczynu roztworu na adsorpcje fenolu przedstawiono na rys. 1, na którym zobrazowano stopień usunięcia fenolu dla testowanych adsorbentów przy pH od 1 do 13. Dla węgla (PWA) adsorpcja nieznacznie wzrastała wraz z obniżeniem pH roztworu. Najwyższą adsorpcję (42 %) zanotowano dla pH 2 i 3. Przy $\text{pH} > 8$ zauważalny jest spadek skuteczności. W wyższych zakresach pH (11-13) utrzymywał się na tym samym poziomie i wynosił 32%. Dla odczynu obojętnego procentowe usunięcie fenolu było nieznacznie mniejsze niż dla odczynu kwaśnego i wynosiło 39 %. W zakresie odczynu obojętnego (5 - 7 pH) węgiel posiada ładunek powierzchniowy dodatni, więc częściowo zdysocjowane (ujemne) cząstki fenolu wykazywały powinowactwo do adsorbentu. Przy niskim odczynie, pomimo konkurencyjnych jonów H^+ adsorpcja zachodziła z 3 % większą skutecznością niż przy odczynie obojętnym. Przy wyższych pH i lepiej dysocjowanych cząstek fenolu (pK_a stała dysocjacji – ok. 9,8 pH) adsorpcja się zmniejszyła. W zakresie wyższych pH adsorpcja fenolu na PWA była mniejsza o 7% niż przy odczynie obojętnym.

Tabela 2. Skuteczność adsorpcji fenolu dla różnych pH
Table 2. The effectiveness of adsorption of phenol at the various pH

pH	Stężenie końcowe C (mg/dm ³)		
	AM	ASS	PWA
2	16,7	17,2	11,3
3	16,9	17	11,5
4	17,2	18,3	11,5
5	17,6	18,7	11,6
6	18,4	19,6	12
7	18,4	19,6	12,2
8	18,6	19,6	12,6
9	19,3	19,6	12,9
10	19,5	19,7	13
11	19,2	19,8	13,4
12	19,7	19,9	13,5
13	19,8	19,95	13,5

W odniesieniu do mineralnych adsorbentów AM i ASS, których ładunek powierzchniowy przy obojętnym odczynie wody jest ujemny, wpływ pH roztworu miał większe znaczenie. Cząstki fenolu, wykazywały dużo większe powinowactwo do adsorbentów przy pH w zakresie 1-4, przy czym skuteczność adsorpcji fenolu dla AM była większa niż dla ASS i oscylowała w przedziale 14 –16 %. Można to wytłumaczyć faktem, iż odczyn roztworu może mieć wpływ na proces adsorpcji również z uwagi na zmianę właściwości powierzchniowych adsorbentu. Dla wielu ciał stałych, jonami potencjałotwórczymi są jony H^+ i OH^- , z czego wynika, że na potencjał powierzchni można wpływać przez zmianę pH roztworu, w którym znajduje się dane ciało stałe, a adsorpcja przebiega z dużą większą intensywnością gdy ładunek powierzchniowy adsorbentu i potencjał elektryczny adsorbentu są przeciwne. W przypadku bardzo silnej adsorpcji jonów potencjałotwórczych na powierzchni ciała stałego (co mogło zaistnieć w przeprowadzonych testach), może się zdarzyć, że ładunek warstwy adsorpcyjnej zmieni swój znak. W związku z tym, w zależności od pH roztworu, w którym znajduje się adsorbent, będzie on przyjmował dodatni lub ujemny ładunek elektryczny powierzchni [15]. Bardzo niskie usuwanie fenolu dla AM i ASS (1-3%) przy wysokim pH mogło być wynikiem konkurencji pomiędzy jonami OH^- i zdysocjowanymi anionami fenolu [17]. Skuteczność adsorpcji fenolu dla AM była większa niż dla ASS i oscylowała w przedziale 14 –16 %.



Rys 1. Wpływ pH na adsorpcję fenolu

Fig. 1. Effect of pH on the adsorption of phenol

Dla testowanych adsorbentów PWA i AM wzrost skuteczności adsorpcyjnej przy odczynie kwaśnym nie był na tyle znaczący, aby wprowadzać korektę odczynu wody i pomimo widocznych różnic dla ASS, dalsze badania prowadzono przy $pH = 7$.

3.2 Kinetyka adsorpcji

Kinetyka procesu adsorpcji składa się z kilku zachodzących po sobie etapów. Pierwszym jest transport adsorbowanej cząstki z fazy objętościowej roztworu do warstwy granicznej adsorbentu, następnie dyfuzja zewnętrzna (na powierzchni adsorbentu), dyfuzja wewnętrzna - w strukturze adsorbentu i ostatni etap - reakcje z adsorbentu z miejscem aktywnym. Reakcja w miejscach aktywnych zachodzi najszybciej, ale kinetykę adsorpcji limitują procesy najwolniej zachodzące. W warunkach statycznych (nieprzepływowych) są to zjawiska dyfuzji na granicy faz i wewnątrz porów adsorbentu. Duże znaczenie ma również transport w fazie objętościowej, na który, w roztworach rozcieńczonych, ma wpływ czas mieszania lub wstrząsania. W tabeli 3 przedstawiono zależność stężenia końcowego od czasu wstrząsania próbek. Stężenie bliskie równowadze adsorpcyjnej dla PWA osiągnięte zostało najszybciej, bo po 2,5 godzinach, zaś najniższe osiągnięte stężenia fenolu (przyjęte jako równowagowe) dla ASS i AM otrzymano po 3,5 h.

Tabela 3. Wpływ czasu adsorpcji na stężenie końcowe (równowagowe C) fenolu

Table 3. Effect of adsorption on the final concentration (equilibrium C) phenol

Czas wstrząsania t (h)	Stężenie końcowe C (mg/dm ³)		
	AM	ASS	PWA
0,5	18,4	19,6	12,2
1	17,6	18,8	8,4
1,5	15,8	18,4	6,6
2	15,0	17,6	4,8
2,5	13,6	17,0	4,0
3	12,0	16,0	4,0
3,5	11,9	15,0	4,0
4	11,9	15,0	4,0
4,5	11,9	15,0	4,0
5	11,9	15,0	4,0

Skuteczność adsorpcji wyrażona jako C/C_0 (przy dawce 50 mg/dm³) dla przyjętego stężenia równowagowego ($C = 4,0$ mg/dm³) dla PWA była największa i wyniosła = 0,20, zaś dla AM i ASS odpowiednio 0,6 i 0,8, co obrazuje rys 2.

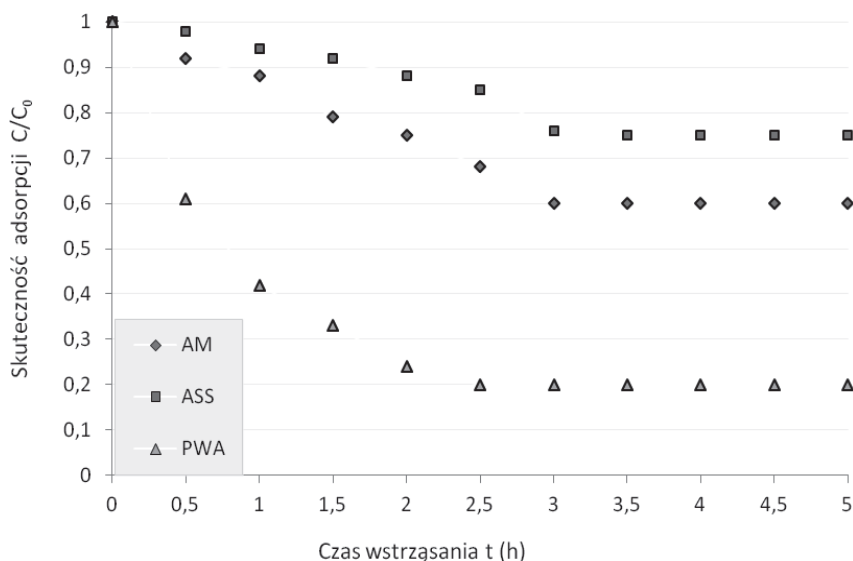
W celu opisanie kinetyki adsorpcji wykorzystywane są najczęściej dwa modele kinetyczne: model pierwszorzędowy - pseudo-first-order (PFO) określony równaniem Lagergren'a oraz model drugorzędowy - pseudo-second-order (PSO) spopularyzowany przez Ho i inni [13]. Proces modelowania sprowadza się do dopasowania empirycznych wyników tymi równaniami i wyborze tego, który lepiej koreluje dane. Dobranie odpowiedniego modelu nie wyjaśni mechanizmów kontrolujących szybkość adsorpcji w układzie, ale może być pomocne przy wyznaczaniu czynników limitujących szybkość procesu [21].

Równanie PFO, w formie różniczkowej, ma postać:

$$\frac{dq(t)}{dt} = k_1(q_s - q(t)) \quad (3)$$

gdzie t jest czasem, q ilością adsorbentu związanego przez adsorbent (ilość ta może zależeć od czasu), q_e odpowiada wartości q w stanie równowagi, tj. $q(t \rightarrow \infty) = q_e$; k_1 jest stałą, zwaną stałą PFO. Podczas analizy danych częściej używa się postaci liniowej:

$$\ln(q_s - q(t)) = \ln q_s - k_1 t \quad (4)$$



Rys. 2. Wpływ czasu adsorpcji na skuteczność usunięcia fenolu

Fig. 2. Influence of adsorption time on the effectiveness of the removal of phenol

Celem jest tu uzyskanie jak najlepszej liniowej zależności pomiędzy $\ln(q_e - q)$ a t poprzez dopasowanie wartości k_1 oraz q_e .

Krzywe kinetyczne dla testowanych adsorbentów, wykonane w funkcji $f(t) = \log(q_e - q(t))$ zostały przedstawione na rysunku 3. Na podstawie wyznaczonych metodą najmniejszych kwadratów równań prostych, wyliczono wartości stałych szybkości k_1 (1/h) oraz pojemności adsorpcyjne w stanie równowagi i zamieszczono w tabeli 4.

Równanie pseudo II rzędu (PSO) w postaci postać różniczkowej przedstawia się następująco:

$$\frac{dq(t)}{dt} = k_2(q_s - q(t))^2 \quad (5)$$

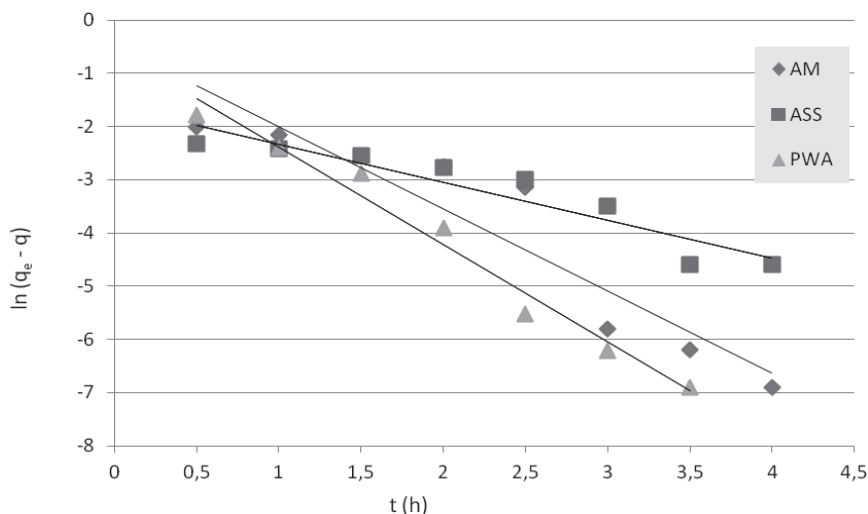
gdzie k_2 jest stałą.

W celu korelacji danych eksperymentalnych, najczęściej stosowna jest reprezentacja liniowa:

$$\frac{t}{q(t)} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (6)$$

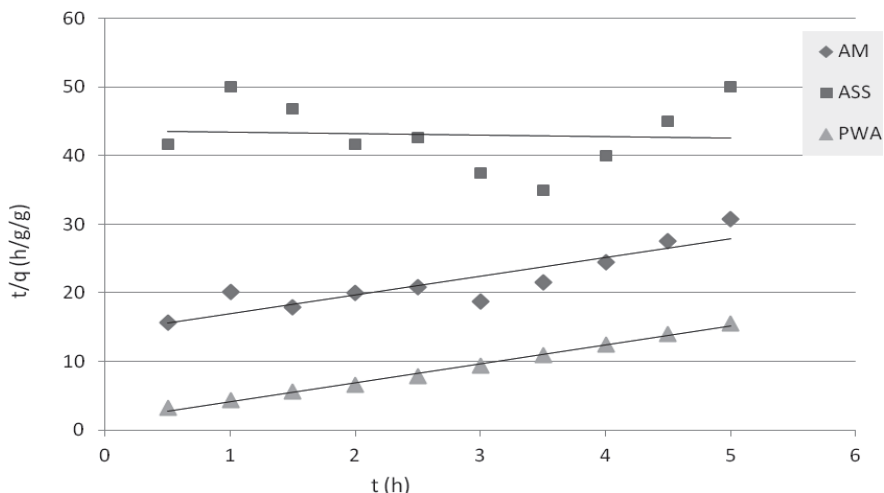
przy użyciu której znajduje się wartości stałej k_2 oraz q_e .

Wykresy dla PSO sporządzano w funkcji $f(t) = t/q(t)$ i przedstawiono na rysunku 4. Stałe szybkości k_2 ($g/g \cdot h$) wyliczono na podstawie współczynników nachylenia i przesunięcia prostych. Wszystkie wyliczone stałe szybkości k_2 oraz pojemności adsorpcyjne zamieszczono w tabeli 4.



Rys. 3. Przebieg kinetyki adsorpcji fenolu opisany równaniem pseudo 1 rzędu
 Fig. 3. The course of adsorption kinetics of phenol described pseudo first-order equation

Kinetyka adsorpcji fenolu dla PWA przebiegała zgodnie z modelem PSO, o czym świadczy wysoka wartość współczynnika determinacji R^2 (0,994) i zbliżona do eksperymentalnej pojemność adsorpcyjna q_e . Dla PWA model PFO dużo gorzej opisywał kinetykę adsorpcji. Pomimo, że współczynnik determinacji R^2 był stosunkowo wysoki (0,977) pojemność adsorpcyjna doświadczalna (w stanie równowagi) była dużo niższa od teoretycznej.



Rys. 4. Przebieg kinetyki adsorpcji fenolu opisany równaniem pseudo II rzędu
 Fig. 4. The course of adsorption kinetics of phenol described pseudo second-order equation

W odniesieniu do adsorbentów AM i ASS kinetyka adsorpcji tylko w przybliżeniu przebiegała zgodnie z modelem PFO, ponieważ współczynniki determinacji wynosiły odpowiednio 0,885 i 0,881. O najłabszym dopasowaniu modelu do wartości eksperymentalnych można powiedzieć o ASS, na co wskazują także duże rozbieżności (pomiędzy obliczonymi a otrzymanymi w testach) w pojemności adsorpcyjnej (kilkukrotne). Najszybciej adsorpcja przebiegała dla PWA i AM, a najwolniej dla ASS, o czym świadczą stałe szybkości k_1 , wynoszące odpowiednio 1,831; 1,540 i 0,720 1/h.

Tabela 4. Stałe szybkości równań pseudo I i II rzędu opisujących adsorpcję fenolu na węglu aktywnym Norit SA Super

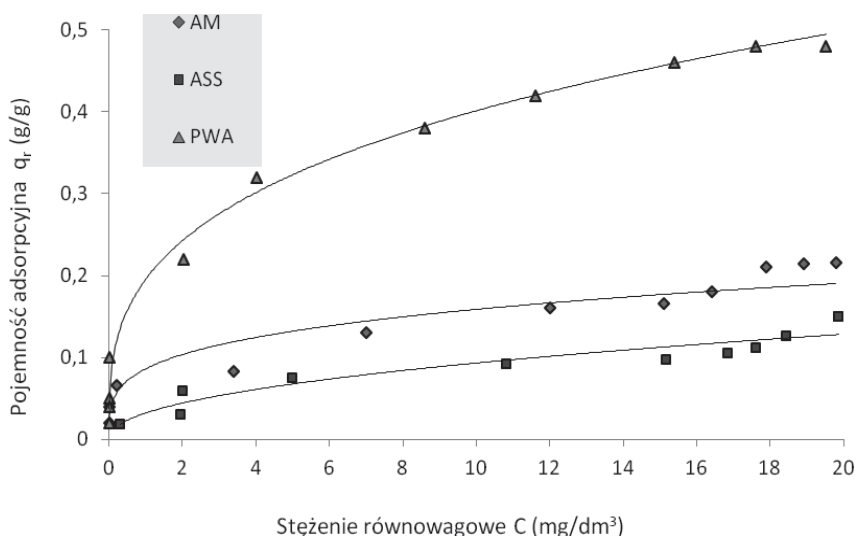
Table 4. Pseudo first- and pseudo second-order rate constants for adsorption of phenol on activated carbon Norit SA Super

Adsorbent	q_r (g/g)- ekspe- rymen- talna	Pseudo-first-order (PFO)			Pseudo-second-order (PSO)		
		k_1 (h^{-1})	q_e (g/g)	R^2	k_2 (g/g·h)	q_e (g/g)	R^2
AM	0,163	1,540	0,199	0,885	0,192	0,37	0,800
ASS	0,105	0,720	0,619	0,881	772	4,21	0,005
PWA	0,324	1,831	0,561	0,977	5,53	0,36	0,994

Z przedstawionych zależności wynika, że skuteczność adsorpcji zwiększała się z czasem kontaktu wody z adsorbentem, ale jej szybkość (największa w ciągu pierwszych 30 min.) gwałtownie spadała po 2 godzinach dla PWA i po 3 godzinach dla pozostałych adsorbentów. Proces adsorpcji przebiegał dużo wolniej i jego kontynuacja nie wpływała w znaczący sposób na efektywność usuwania fenolu. W dalszych badaniach (izotermie adsorpcji i wpływ dawki), ze względu na nieznaczne zmiany w kinetyce adsorpcji, za czas mieszania prób dla wszystkich adsorbentów przyjęto 3,5 godziny.

3.3 Izotermie adsorpcji

Izotermie adsorpcji fenolu dla badanych adsorbentów przedstawia rys. 5. Wyznaczone wartości stałych K i n , wraz z wartościami współczynników determinacji R^2 przedstawiono w tabeli 5. Przebieg izoterm (wyznaczonych w warunkach statycznych) wskazuje, że dla PWA (przy $C_0 = 20 \text{ mg/dm}^3$) maksymalna pojemność adsorpcyjna wyniosła $q_r = 0,480 \text{ g/g}$ i była ponad 3 – krotnie większa niż dla ASS i dwukrotnie od AM. Wartości K , wyrażające maksymalną adsorpcję na powierzchni adsorbentu wynoszą odpowiednio dla PWA 0,1954, dla AM 0,0862, zaś dla ASS tylko 0,0321.



Rys. 5. Izotermie adsorpcji fenolu na adsorbentach (AM, ASS, PWA), temp. 20° C
Fig. 5. Adsorption isotherms of phenol onto adsorbent (AM, ASS, PWA), temp. 20° C

Najwyższa wartość współczynnika korelacji zaobserwowana dla AM (0,9427) świadczy o dobrym dopasowaniu modelu teoretycznego do izotermi doświadczalnej. Nieco mniejszym dopasowaniem (ale nadal dobrym) danych doświadczalnych do modelu wykazały się PWA (0,9244) i ASS (0,9214).

Współczynnik n dla testowanych adsorbentów jest większy od 1, co może oznaczać, że stężenie powierzchniowe adsorbentu wzrasta wolniej niż jego stężenie w roztworze. W zasadzie nie osiąga się pełnego nasycenia, ponieważ na powierzchni występują zawsze miejsca o wysokiej energii adsorpcji. W analizowanych adsorbentach najniższy współczynnik n jest dla ASS co może wskazywać na możliwość osiągnięcia większego stanu nasycenia adsorbentem niż w przypadku PWA i AM.

Tabela 5. Wartości stałych n i K izoterm Freundlicha
Table 5. Values of constants n and K of Freundlich isotherms

Adsorbent	Stałe izoterm		Współczynnik determinacji R^2
	n	K	
AM	3,77	0,0862	0,9427
ASS	2,16	0,0321	0,9214
PWA	3,20	0,1954	0,9244

3.4 Wpływ dawki na adsorpcję fenolu

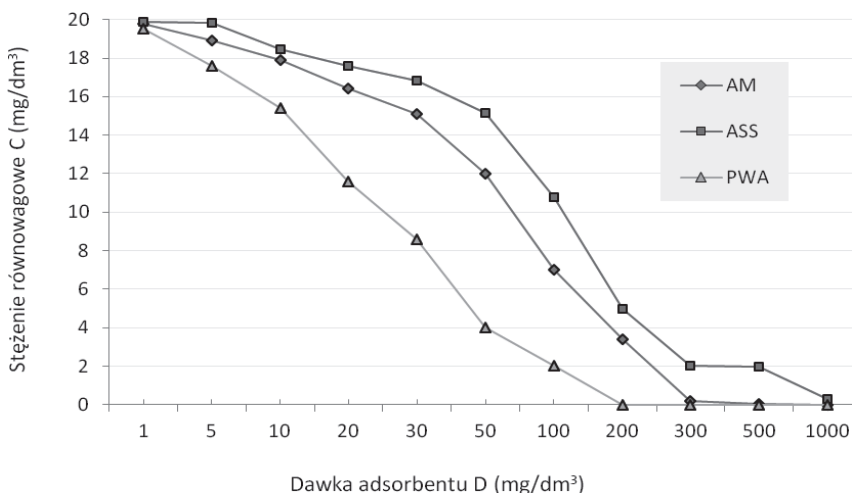
Efektywność adsorpcji fenolu zależała także od ilości zastosowanego adsorbentu. Dawka ta, przy porównywalnej skuteczności była zmienna w zależności od rodzaju adsorbentu. W tabeli 6 zamieszczono rezultaty badań dla różnych dawek adsorbentów. Na rysunku 6 zobrazowano wpływ dawki adsorbentu na stężenie końcowe fenolu w roztworze wodnym. Wyraźnie widać, że większa dawka adsorbentu dawała lepszą końcową skuteczność procesu. Dla AM przy dawce 500 mg/dm³ uzyskano 99,9% skuteczność, zaś dla PWA praktycznie całkowite (99,99%) usunięcie fenolu było przy dawce znacznie mniejszej, bo wynoszącej 200 mg/dm³. Aby adsorpcja dla ASS była równie skuteczna, należało zastosować największą dawkę adsorbentu wynoszącą ponad 1000 mg/dm³.

Tabela 6. Wpływ dawki adsorbentów na pojemność adsorpcyjną i stężenie końcowe (równowagowe C) fenolu

Table 6. Effect of dose on the adsorption capacity and the final concentration of (equilibrium C) phenol

Dawka adsorbentu mg/l	AM		ASS		PWA	
	C mg/dm ³	Pojemność q _r (g/g)	C mg/dm ³	Pojemność q _r (g/g)	C mg/dm ³	Pojemność q _r (g/g)
1	19,78	0,216	19,86	0,15	19,52	0,48
5	18,92	0,215	19,85	0,15	17,6	0,48
10	17,9	0,21	18,44	0,126	15,4	0,46
20	16,4	0,18	17,6	0,112	11,6	0,42
30	15,1	0,166	16,85	0,105	8,6	0,38
50	12,0	0,16	15,15	0,097	4,01	0,32
100	7,0	0,13	10,8	0,092	2,02	0,22
200	3,4	0,083	5,0	0,075	0,01	0,1
300	0,2	0,066	2,01	0,06	0,01	0,05
500	0,02	0,04	1,95	0,03	0,01	0,04
1000	0,02	0,02	0,3	0,019	0,01	0,02

Osiągane pojemności adsorpcyjne były odwrotnie proporcjonalna do dawek adsorbentów i dla PWA mieściły się w granicach od 0,1 do 0,48 g/g, dla AM od 0,04 do 0,216 g/g, dla ASS od 0,02 do 0,15 g/g. Odnotowane różnice w skuteczności usuwania fenolu między poszczególnymi dawkami adsorbentów wskazują na bardzo dobre wykorzystanie wewnętrznej powierzchni struktury porowatej PWA, dobrej AM i nieco gorszej dla AM. Również i w tym przypadku największą zdolnością i skutecznością adsorpcyjną wykazał się PWA, następnie AM, najmniejszą zaś ASS.



Rys. 6. Wpływ dawki adsorbentów stężenie końcowe (równowagowe C) fenolu
 Fig. 6. Effect of dose on the final concentration of (equilibrium C) phenol

4. Wnioski

1. Odczyn roztworu wpływał na zdolności adsorpcyjne testowanych adsorbentów. Najmniejsze zmiany odnotowano dla węgla Norit SA super (PWA). Przy niskim odczynie, pomimo konkurencyjnych jonów H^+ adsorpcja zachodziła z 3 % większą skutecznością niż przy odczynie obojętnym. W zakresie wyższych pH (> 8) adsorpcja fenolu na PWA była mniejsza o 7%. W odniesieniu do mineralnych adsorbentów AM i ASS, których ładunek powierzchniowy przy obojętnym odczynie wody jest ujemny, wpływ pH roztworu miał większe znaczenie. Cząstki fenolu, wykazywały dużo większe powinowactwo do adsorbentów przy pH w zakresie 1-4, przy czym skuteczność adsorpcji fenolu dla AM była większa niż dla ASS.
2. Szybkość adsorpcji zmieniała się w funkcji czasu kontaktu (mieszania) adsorbentów z adsorbentem i gwałtownie spadała po 2 godzinach dla PWA i po 3 godzinach dla pozostałych adsorbentów. Kinetykę adsorpcji fenolu dla PWA dobrze opisuje model PSO (Pseudo-second-order), o czym świadczy wysoka wartość współczynnika determinacji R^2 (0,994) i zbliżona do eksperymentalnej pojemność adsorpcyjna g_c . W odniesieniu do adsorbentów AM i ASS, kinetyka adsorpcji w przybliżeniu przebiegała zgodnie z modelem PFO (Pseudo-first-order), ponieważ współczynniki determinacji były niskie i wynosiły odpowiednio 0,885 i 0,881.
3. Adsorpcję fenolu dla wszystkich testowanych adsorbentów dobrze opisywał model Freundlicha. Najwyższą wartość współczynnika korelacji osiągnięto dla AM (0,9427). Fenol rozpuszczony w roztworze wodnym o stężeniu 20 mg/dm^3 wykazywał największe powinowactwo do PWA, o czym świadczy kształt izotermy adsorpcji i wartość stałej K.

4. Analiza wpływu dawki adsorbentów wykazała, że skuteczność adsorpcji w usuwaniu fenolu wyraźnie rosła wraz z dawką adsorbentu, przy czym największą skuteczność uzyskano dla PWA, a z mineralnych adsorbentów dla AM (Alganite). Pojemność adsorpcyjna zaś malała wraz z dawką adsorbentu. Różnice w skuteczności poszczególnych dawek świadczyły o dobrym wykorzystaniu powierzchni wewnętrznej struktury analizowanych adsorbentów.
5. W świetle przeprowadzonych badań mineralny adsorbent AM skutecznie usuwał fenol z wody, co stwarza możliwości zastosowania go w systemach uzdatniania wody. Badania wykazały, że adsorbent naturalny alganite - Abso'net Multisorb (AM), o granulacji $< 0,1$ mm, mógłby stanowić alternatywę dla węgla aktywnych do skutecznego podczyszczania roztworów zawierających fenol.

Bibliografia

- 1) Adamski W, Szlachta M., Removal of organic matter from surface water by pacad-sorption, *Environment Protection Engineering*, vol. 33, no. 1, 2007, p. 15 - 23
- 2) Ahmaruzzaman M., Adsorption of phenolic compounds on lowcost adsorbents: A review, *Advances in Colloid and Interface Science* 2008 (143), p. 48–67
- 3) Alalm M. G., Tawfik A.: Solar photocatalytic degradation of phenol in aqueous solutions using titanium dioxide, *International Journal of Chemical, Materials Science and Engineering* 2014/8(2), p. 43-46
- 4) Al-Khalid T., El-Naas M. H., Aerobic Biodegradation of Phenols: A Comprehensive Review, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2012/42 p. 1631–1690
- 5) Bartkiewicz B., Umiejewska K.: *Oczyszczanie ścieków przemysłowych*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2010
- 6) Bazrafshan E., Mostafapour F. K., Mansourian H. J. Phenolic Compounds: Health Effects and Its Removal From Aqueous Environments by Low Cost Adsorbents, *Health Scope*. 2013/2(2), p. 65 - 66
- 7) Bielicka – Daszkiewicz K.: Usuwanie fenolu z wód ściekowych przez utlenianie, *Przemysł Chemiczny* 2008/87(1), p. 24 – 32
- 8) Bizerea Spiridon O., Preda E., Botez A., Pitulice L.: Phenol removal from wastewater by adsorption on zeolitic composite, *Environ Sci Pollut Res* 2013/20, p. 6367–6381
- 9) Cabotcorp – Norit Activated Carbon, karta kat. 2015
- 10) Chang Y., Li C.W., Benjamin M.M., Iron oxide-coated media for NOM sorption and particulate filtration, *Jurnal AWWA*, 1997, 89(5), p. 100-113
- 11) Dąbrowski A., Podkościelny P., Hubicki Z., Barczak Z., Robens E.: Adsorpcja fenoli na węglu aktywnym, *Wiadomości chemiczne*, 2005/59(7-8), p. 631 - 694
- 12) Dojlido J.R.: *Chemia wód powierzchniowych*, Wydawnictwo Ekonomia i Środowisko, Białystok, 1995
- 13) Ho Y.S., McKay G., Pseudo-second-order model for sorption processes, *Process Biochemistry*, 1999, 34, p. 451-465
- 14) Indu Nair C., Jayachandran K., Shashidhar S.: Biodegradation of phenol, *African Journal of Biotechnology* 2008/7(25), p. 4951-4958
- 15) Janusz W. The electrical double layer parameters for the group 4 metal ox-ide/electrolyte system, *Adsorpt. Sci. Technol.*, 2000, 18 (2), p. 117-134
- 16) Kaleta J.: Fenole w środowisku wodnym, *Ekologia i Technika* 2005/73(1), p. 3-11
- 17) Liu Q-S., Zheng T., Wang P., Jiang J.P., Li N., Adsorption isotherm, kinetic and mechanism studies of some substituted phenols on activated carbon fibers, *Chemical Engineering Journal*, 2010, 157, (2-3), p. 348-356
- 18) Michałowicz J., Duda W., Phenols – Sources and Toxicity, *Polish J. of Environ. Stud.* Vol. 16, No. 3 (2007), p. 347-362
- 19) MKM Holdings Ltd Group , karta katalogowa, 2014
- 20) Mrozik A.: Zmiany w składzie bakteryjnych kwasów tłuszczowych w czasie rozkładu fenolu w glebie., *Prace Naukowe Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach*, nr 2689, 2009, p. 9-10
- 21) Płaziński W., Rudziński W. Kinytyka adsorpcji na granicy faz roztwór/ciało stałe. Znaczenie równań pseudo-first order oraz pseudo-second order, *Wiadomości chemiczne* 2011, 65, 11-12, p.1055- 1067

- 22) Puzkarewicz A., Analiza adsorpcji fenolu na surowych i modyfikowanych diatomach karpackich, *Chemia-Dydaktyka-Ekologia-Metrologia*, 2010, 15(2), p. 189-192
- 23) Rybiński, P., Janowska G., Palność oraz inne właściwości materiałów i nanomateriałów elastomerowych. Cz. II. Nanokompozyty elastomerowe z attapulgitem, nanokrzymionką, nanowłóknami, nanorurkami węglowymi, *Polimery* 2013, nr 7-8, p. 533
- 24) Viraraghavan T., Alfaro F. M.: Adsorption of phenol from wastewater by peat, fly ash and bentonite, *Journal of Hazardous Materials* 1998/57, p. 59-70

