

Alicja PUSZKAREWICZ, Jadwiga KALETA,  
Dorota PAPCIAK

Zakład Oczyszczania i Ochrony Wód  
Politechnika Rzeszowska

## ADSORPCJA FENOLU Z ROZTWORÓW WODNYCH NA MODYFIKOWANYCH WĘGLACH AKTYWNYCH

### ADSORPTION OF PHENOL FROM AQUEOUS SOLUTIONS ON MOD- IFIED ACTIVATED CARBONS

*The article presents the results of the research on the use of the adsorptive properties of granulated activated carbons of 0.8 – 1.5 mm granulation, to remove phenol compounds from aqueous solutions. WD-extra activated carbons were tested: row (commercial) carbon (WWDA), modified with hydrochloric acid (WHCl) and modified with nitric acid (WHNO<sub>3</sub>). The influence of the adsorptive reaction and the initial adsorbate solution were defined in the static conditions (non-flow). The adsorption of phenol, for all the tested carbons, was the most effective at the neutral reaction. Carbon adsorption capacity increased with an increase in the initial concentration of phenol in the purified solution. Froundlich adsorption isotherms described the process of adsorption well. The activated carbon modified with hydrochloric acid (WHCl) occurred to be the most effective adsorbent in the static conditions. All the carbons tested, applied in the dynamic conditions as the filtration beds at the initial concentration of phenol  $C_0 = 20 \text{ mg/dm}^3$ , at the contact time  $T_k = 9 \text{ min}$ , removed the compounds of phenol from water very efficiently. The indicated adsorptive capacity in the penetration point of the bed for the most effective carbon WHCl amounted to  $P_p = 64.6 \text{ mg/g}$ . The research showed that the modification of activated carbon with hydrochloric acid influences the increase in the adsorption of phenol by about 20%.*

## 1. Wprowadzenie

Fenole w środowisku naturalnym mogą występować w każdym jego elemencie. Znajdują zastosowanie jako produkty pośrednie w przemysłowej syntezie różnorodnych produktów i są zaliczane do bardzo ważnych i często stosowanych substancji w przemyśle chemicznym. Szeroko i na wysoką skalę stosowane, stanowią poważne zagrożenie dla środowiska naturalnego, szczególnie wodnego [8,15]. Fenole w wodach naturalnych mogą być pochodzenia:

- naturalnego - są syntezowane przez żywe organizmy, zwłaszcza roślinne, powstają również podczas naturalnego rozkładu związków humusowych i lignin w glebie. Znaczne ich ilości występują w żywicach naturalnych i ropie naftowej.
- antropogenne - mogą pochodzić ze ścieków miejskich (gdzie zawartość fenoli jest na ogół niewielka), a zwłaszcza przemysłowych, takich jak: gazownie, z kłody destylacji drewna, rafinerie, zakłady hutnicze, chemiczne, zakłady produkujące środki owadobójcze i inne. Innym źródłem zanieczyszczenia wód naturalnych fenolami są również wysypiska odpadów komunalnych [5,22,23].

Przy stężeniach w wodzie ponad  $5 \text{ mg/dm}^3$  są toksyczne dla fauny i flory wodnej. Fenole są szkodliwe dla ryb już w ilościach od kilku do kilkunastu  $\text{mg/dm}^3$ , zaś hydrochinon (pochodna fenolu) jest toksyczny w dawkach  $0,2-0,5 \text{ mg/dm}^3$ . Mają one zdolność do kumulowania się w mięsie ryb, nadając mu nieprzyjemny smak i zapach. Bardzo wrażliwe na fenole są procesy samooczyszczania zachodzące w rzekach. Szkodliwe stężenie fenolu w tym przypadku jest powyżej  $5 \text{ g/m}^3$ . Fenole zawarte w ściekach mogą również zakłócać procesy ich biologicznego oczyszczania [3,24]. W wodach powierzchniowych fenole zostają zmineralizowane w ciągu 3-4 dni. Proces ulega zahamowaniu przy temperaturze  $10^0\text{C}$ , a całkowicie ustaje poniżej temperatury  $4^0\text{C}$ . Stąd kłopoty ze związkami fenolu w ujmowanych wodach w okresie zimowym. W ilościach normalnie spotykanych (ok.  $0.005 \text{ g/m}^3$ ) w wodach naturalnych nie są one szkodliwe dla zdrowia, mimo to woda taka poddawana chlorowaniu podczas dezynfekcji ma odrażający smak i zapach na skutek tworzenia się związków chloropochodnych. [10,15]. Na podstawie wielu badań opublikowano szereg prac, w których stwierdzono, że adsorpcja na węglach aktywnych [12,13,16] i wielu innych adsorbentach w formie granulowanej, włóknistej lub pylistej jest najlepszą i najbardziej skuteczną metodą oczyszczania wody z fenoli [1,2,6,7,21].

Przebieg adsorpcji zanieczyszczeń na węglach aktywnych zależy od kilku warunków tj. [4]: masy cząsteczkowej adsorbentu, wymiaru i kształtu geometrycznego adsorbentu, rozpuszczalności i polarność adsorbentu, rodzaju grup funkcyjnych węgla aktywnego, wielkości porów, powierzchni właściwej sorbentu, temperatury, odczynu roztworu, stężenia początkowego barwnika, naważki węgla, czasu kontaktu.

Grupy funkcyjne znajdujące się na powierzchni węgla aktywnych warunkują ich właściwości adsorpcyjne, elektrochemiczne, katalityczne, kwasowo-zasadowe, utleniająco-redukujące, hydrofilowo-hydrofobowe i inne [19].

W wyniku modyfikacji węgla aktywnych np. kwasami: azotowym (V)- utleniającym lub solnym (HCl) - nieutleniającym, zmienić można m. in. ich charakter powierzchniowy - strukturę (rodzaj grup funkcyjnych), powierzchnię właściwą, stopień zanieczyszczenia.

W niniejszym artykule skoncentrowano się na określeniu skuteczności usuwania fenolu przy użyciu węgla aktywnego WD-ekstra oraz określono wpływ modyfikacji jego powierzchni na efektywność sorpcji.

## 2. Materiały i metodyka badań

Badania prowadzono na modelowym roztworze wodnym. Sporządzono go na bazie wody destylowanej, do której dodawano związki fenolu. Stężenie początkowe fenolu w wodzie wynosiło  $C_0 = 1 - 20 \text{ mg/dm}^3$  dla warunków nieprzepływowych i  $C_0 = 20 \text{ mg/dm}^3$  w warunkach dynamicznych.

Zawartość fenolu w roztworze określono przy użyciu spektrofotometru (Shimadzu UV –1601). Dla długości fali 254 nm sporządzono krzywą wzorcową (przebieg liniowy) dla zakresu stężeń fenolu stosowanych w pracy.

## 2.1. Materiał do badań

Do badań laboratoryjnych użyto trzy rodzaje węgla aktywnego:

- Węgiel aktywny WD - ekstra – który w dalszej części pracy nazywany będzie WDA
- Węgiel aktywny WD - ekstra modyfikowany kwasem solnym (HCl), w dalszej części nazywany WD (HCl)
- Węgiel aktywny WD - ekstra modyfikowany kwasem azotowym  $\text{HNO}_3$ – oznaczony jako - WD ( $\text{HNO}_3$ ).

Węgiel wyprodukowano w zakładzie produkcyjnym w Hajnówce. Tabela 1 przedstawia charakterystykę zastosowanego węgla aktywnego.

Tab. 1. Charakterystyka węgla aktywnego WD – ekstra

Tab. 1. Characteristic of activated carbons WD – ekstra

Wskaźnik	wartość
Gęstość nasypowa, [g/l]	390÷415
Uziarnienie, [mm]	0,8÷1,5
Powierzchnia właściwa, [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	950÷1050
Sumar. objętość porów, [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ]	0,85÷0,95
Adsorpcja jodu, [mg/g]	900÷1000
Zdolność dechloracji, [cm]	4÷5
Wytrzymałość mechaniczna [%]	90

### Modyfikacja węgla aktywnego kwasem solnym HCl

Węgiel WD - ekstra wyszlamowano, wysuszono, a następnie zalano kwasem solnym (1:1) na 24 godziny. Kolejnym krokiem było płukanie wodą destylowaną do momentu, aż zawartość chlorków w wodzie wyniosła mniej niż  $10 \text{ mg}/\text{dm}^3$ . Po wypłukaniu węgiel suszono w temperaturze  $105 \text{ }^\circ\text{C}$  przez 12 godzin. Operację tą powtórzono 3- krotnie.

### Modyfikacja węgla aktywnego kwasem azotowym $\text{HNO}_3$

Modyfikacja węgla aktywnego WD - ekstra kwasem azotowym polegała na wyszlamowaniu, wysuszeniu, a następnie zalaniu kwasem azotowym  $\text{HNO}_3$  (1:1) i doprowadzeniu do wrzenia. Ogrzewanie prowadzono pod chłodnicą zwrotną. Następnie przesącz wylano a próbkę węgla aktywnego ponownie zalano kwasem. Operację tą powtórzono 3- krotnie. Otrzymaną próbkę przemyto wodą destylowaną aż do osiągnięcia pH 6,5. Następnie wysuszono w temperaturze  $105 \text{ }^\circ\text{C}$ .

## 2.2. Wpływ pH na proces sorpcji

Badania wykonano w warunkach statycznych dla pH: 2, 3, 4, 5, 6, 7, 9, 10. Stężenie początkowe badanej wody to  $C_0 = 20 \text{ mg/dm}^3$ . Do 500 ml adsorptywu dodano 0,1 g węgla, wstrząsano 12 godzin (stan równowagi adsorpcyjnej osiągnięto po 10 godzinach), a po tym czasie wykonano oznaczenia fenolu w roztworze. Adsorpcję fenolu wyznaczono z zależności:

$$q = V \cdot (C_0 - C_r) / m, \quad (1)$$

gdzie:  $V$  - objętość adsorptywu ( $\text{dm}^3$ )

$C_0$  i  $C_r$  - stężenie początkowe i równowagowe fenolu ( $\text{mg/dm}^3$ ),

$m$  - masa węgla (g)

## 2.3. Wpływ stężenia początkowego

Wpływ stężenia początkowego przeprowadzono dla stężeń fenolu  $C_0 = 1, 5, 10, 15$  i  $20 \text{ mg/dm}^3$ , przy optymalnym pH - 7, czasie kontaktu 12 h, dla dawki węgla  $0,2 \text{ g/dm}^3$ .

## 2.4. Izotermy adsorpcji

W stanie równowagi istnieje określony rozdział adsorbentu między roztworem a adsorbentem. Ten rozdział, w określonych warunkach prowadzenia procesu, opisują izotermy adsorpcji, przedstawiające zależność między ilością substancji zaadsorbowanej, a stężeniem równowagowym [18]. Izotermy adsorpcji fenolu wyznaczono dla warunków nieprzepływowych. 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 węgla od  $0,1$ – $8,0 \text{ g/dm}^3$ . Zawartość adsorbentu w stanie równowagi  $q_r$ , po 12 godzinach wstrząsania, dla testowanych węgli, obliczono ze wzoru (1).

Izotermy adsorpcji fenolu na węglach wyznaczono dla temp.  $20^0 \text{ C}$ , przy pH 7,0.

## 2.5. Adsorpcja fenolu w warunkach przepływowych (filtracja)

Filtrację prowadzono w kolumnach laboratoryjnych o średnicy 0,02 m, wypełnionych złożem węglowym do wysokości ok. 0,6 m, z przepływem grawitacyjnym z góry do dołu. Masa węgla wypełniająca filtr wynosiła 100 g.

Wyznaczaną pojemność sorpcyjną w punkcie przebiccia i wyczerpania złoża wyznaczano z zależności:

$$P = V \cdot (C_0 - C_k) / m \quad (2)$$

$P$  - pojemność sorpcyjna złoża ( $\text{mg/g}$ )

$V$  - objętość uzdatnionej wody ( $\text{dm}^3$ )

$C_0$  - stężenie początkowe adsorbentu ( $\text{mg/dm}^3$ ),

$C_k$  - stężenie fenolu w wycieku ( $\text{mg/dm}^3$ )

$m$  - masa złoża węglowego (g)

Optymalną prędkość filtracji określono dla złoża z węglem WD (HCl) i czasów kontaktu (retencji) -  $t_k$ : 9; 4,5 i 3 minut, co odpowiadało prędkościom 2, 4, 6, m/h. Zawartość fenolu w wycieku dla każdej prędkości określano po przepuszczeniu 2 litrów adsorbentu.

### 3. Wyniki i dyskusja

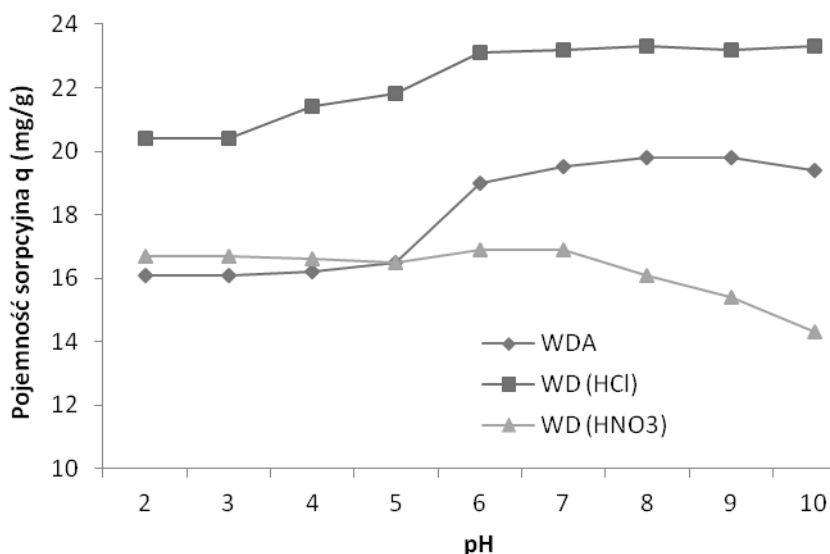
#### 3.1. Charakterystyka powierzchni analizowanych węgla

Modyfikacja chemiczna powierzchni węgla zmienia w sposób kontrolowany ich charakter powierzchniowy bądź teksturę. Powierzchnie właściwe testowanych węgla określono metodą BET dla adsorpcji  $N_2$  w temp.  $20^0$  C w atmosferze ciekłego azotu. Powierzchnia właściwa węgla surowego wyniosła  $S_S = 1020$  m<sup>2</sup>/g, zaś po modyfikacji kwasem solnym (HCl) na zimno nieznacznie się zmniejszyła do wartości  $S_{HCl} = 990$  m<sup>2</sup>/g, czyli zaledwie o 3 % . Modyfikacja utleniającym kwasem azotowym na gorąco spowodowała znaczące zmniejszenie powierzchni do wartości  $S_{HCl} = 740$  m<sup>2</sup>/g, czyli prawie o 30%, co prawdopodobniej związane było ze zniszczeniem wewnętrznej struktury, pod wpływem jej utlenienia. Działanie kwasem solnym (nieutleniającym), spowodowało tylko częściowe odpopielenie węgla [19].

#### 3.2. Wpływ pH

Wpływ odczynu roztworu na adsorpcje fenolu przedstawiono na rys. 1. Dla węgla WD (HCl) adsorpcja nieznacznie wzrastała wraz ze wzrostem pH roztworu, aby przy pH > 8 utrzymywać się na tym samym poziomie. Dla węgla WDA najniższa adsorpcja była w zakresie 2 – 5 pH, wyraźnie wzrosła przy pH 6 i w zasadzie nie ulegała większej zmianie przy odczynie obojętnym i zasadowym. W przypadku węgla WD ( $HNO_3$ ) adsorpcja fenolu największa była dla pH 7, przy wyższym pH stopniowo malała.

Aby adsorpcja przebiegała z dużą intensywnością ładunek powierzchniowy adsorbentu i potencjał elektryczny adsorbentu powinny być przeciwne. W zakresie odczynu obojętnego (5 - 7 pH) węgiel WDA posiada ładunek powierzchniowy dodatni. Powszednie wiadomo, że fenol jest słabym kwasem, tak więc w środowisku kwaśnym, dysocjacja fenolu jest słaba i stąd może wynikać spadek jego adsorpcji, bo jony  $H^+$  mogą konkurować z fenolem o miejsce na powierzchni adsorbentu [14]. Przy wyższych pH zdysocjowane (ujemne) cząstki fenolu ( $pK_a$  stała dysocjacji – ok. 9,8 pH) zwiększają znacznie swoje powinowactwo do węgla, dlatego w zakresie wyższych pH adsorpcja fenolu jest większa [14]. Ponadto, odczyn roztworu ma 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.



Rys. 1. Wpływ pH na adsorpcję fenolu

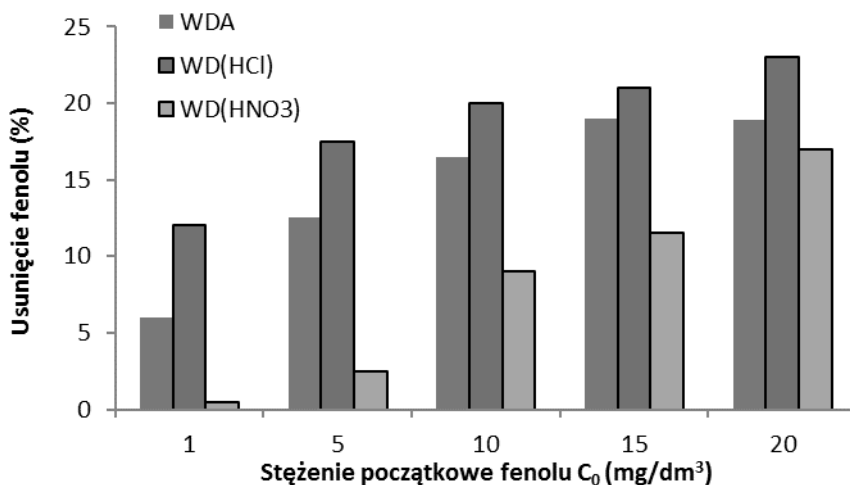
Fig. 1. Effect of pH on the adsorption of phenol

W przypadku bardzo silnej adsorpcji jonów potencjałotwórczych na powierzchni ciała stałego (szczególnie dot. to tlenków), 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 [11]. Modyfikacja powierzchni węgla kwasem azotowym (WD (HNO<sub>3</sub>)) zwiększyła na jego powierzchni liczbę tlenowych grup funkcyjnych, co mogło w większym stopniu niż dla pozostałych węgli, w środowisku alkalicznym, spowodować zmianę ładunku powierzchniowego na ujemny. Niskie usuwanie fenolu przy wysokim pH mogło być wynikiem konkurencji pomiędzy jonami OH<sup>-</sup> i anionami fenolu [14].

Dla wszystkich testowanych węgli, pojemności adsorpcyjne były największe dla pH od 7 do 8. Dalsze badania prowadzono przy pH = 7.

### 3.3. Wpływ stężenia początkowego

Wpływ stężenia początkowego realizowano dla dawki węgla 0,2 g/dm<sup>3</sup>, przy optymalnym pH - 7. Stężenie adsorbentu w roztworze miało istotny wpływ na ilość usuniętego fenolu i jak widać na rys.2, adsorpcja dla wszystkich testowanych węgli wzrastała wraz ze wzrostem stężenia początkowego. Największy wpływ na stopień usunięcia fenolu widoczny był dla węgla modyfikowanego HNO<sub>3</sub>, dla którego efektywność adsorpcji we wszystkich analizowanych stężeniach początkowych była najniższa.

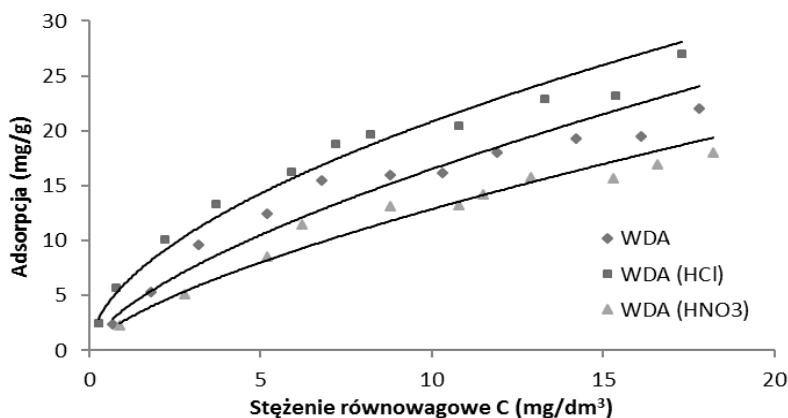


Rys.2. Wpływ stężenia początkowego fenolu

Fig. 2. Effect of initial concentration on the adsorption of phenol

### 3.4. Izotermy adsorpcji

Izotermy adsorpcji fenolu dla testowanych węgli przedstawia rys. 3. Przebieg izoterm (wyznaczonych w warunkach statycznych) wskazuje, że dla węgla modyfikowanego WD (HCL) zanotowano największą efektywność adsorpcji fenolu.



Rys. 3. Izotermy adsorpcji fenolu na węglach aktywnych (pH = 7, temp. 20<sup>0</sup> C)

Fig. 3. Adsorption isotherms of phenol on activity carbon (pH = 7, temp. 20<sup>0</sup> C)

Pojemność adsorpcyjna (obliczona dla stężenia równowagowego  $C = 15 \text{ mg/dm}^3$ ) wyniosła  $P = 26 \text{ mg/g}$  i była prawie dwukrotnie większa niż dla węgla WD ( $\text{HNO}_3$ ). Niższe pojemności adsorpcyjne od WD (HCL) wykazywał również węgiel niemodyfikowany WDA.

Adsorpcyjne właściwości węgla opisano w oparciu o model Freundlicha, który w formie wykładniczej ma postać [24]:

$$y/m = K \cdot C^{1/n} \quad (3)$$

gdzie :  $y$  – ilość substancji zaadsorbowanej [mg]

$m$  – masa adsorbenta [g]

$C$  – stężenie równowagowe [ $\text{mg/dm}^3$ ]

$K, n$  – stałe izotermy

Stale izoterm i stopień dopasowania zamieszczone są w tab. 2.

Współczynnik determinacji  $R^2$  dla wszystkich węgli był wysoki, a wartości stałych  $n$  i  $K$  potwierdzają wyraźnie, że adsorpcja fenolu dla WD (HCL) jest najlepsza i przy jego użyciu można uzyskiwać dużo większe pojemności adsorpcyjne.

Tab. 2. Wartości stałych  $n$  i  $K$  izoterm Freundlicha

Tab. 2. Values of constants  $n$  and  $K$  of Freundlich isotherms

Adsorbent	Parametr		
	K	n	R <sup>2</sup>
Węgiel WDA	3,68	1,54	0,962
Węgiel WD (HCL)	5,94	1,83	0,983
Węgiel(WD(HNO <sub>3</sub> ))	2,66	1,46	0,977

### 3.5. Dynamika adsorpcji fenolu

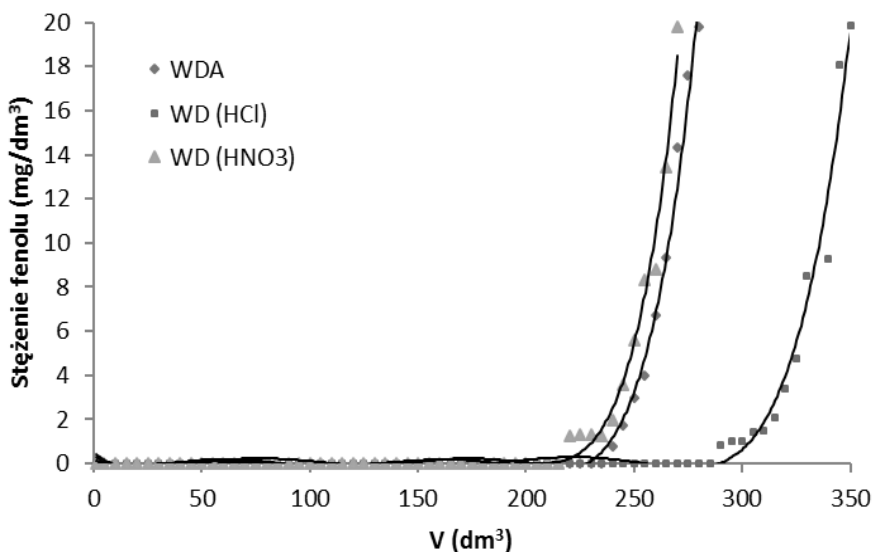
Zależność czasu retencji od ilości zaadsorbowanego fenolu w początkowej fazie filtracji wykazało, miał on duży wpływ na ilość usuniętego fenolu. Przy czasie  $t_k = 3 \text{ min}$  bardzo szybko został osiągnięty punkt przebiccia złoża ( po przefiltrowaniu ok. 120 litrów roztworu), co skutkowało gorszą jakością wycieku w dalszej fazie filtracji. Natomiast przy czasie kontaktu  $t_k = 9 \text{ min.}$ , punkt przebiccia był po ok. 290 litrach, czyli blisko trzykrotnie dłuższym czasie filtracji. W związku z tym jako optymalną prędkość filtracji przyjęto w dalszych badaniach  $v = 2 \text{ m/h}$ . Przebieg filtracji do punktu wyczerpania złóż obrazuje rys. 4.

Adsorpcja fenolu na testowanych złożach była zróżnicowana. Niewielkie zmiany w przebiegu filtracji zanotowano w kolumnach filtracyjnych z WDA i WD ( $\text{HNO}_3$ ). Filtracja była krótsza niż w przypadku złoża z WD (HCL).

Pojemność adsorpcyjna w punkcie przebiccia złoża WDA i WD ( $\text{HNO}_3$ ) (przyjętego po przefiltrowaniu ok. 230 litrów roztworu litrów roztworu) wyniosła około  $P_p = 46 \text{ mg/g}$ .

Dużo efektywniej pracowało złożo z węgla modyfikowanego kwasem solnym. Cykl filtracyjny trwał znacznie dłużej, a związki fenolu usuwane były w całości, nawet po zakończeniu filtracji w poprzednich kolumnach. W punkcie przebiccia złoża, przyjętego po przefiltrowaniu 290 litrów adsorptywu, uzyskano pojemność adsorpcyjną  $P_{Mn} = 58 \text{ mg/g}$ .





Rys. 4. Izoplany usuwania fenolu na węglach aktywnych,  $C_0 = 20 \text{ mg/dm}^3$

Fig. 4. Adsorption isoplanes of phenol on activity carbon,  $C_0 = 20 \text{ mg/dm}^3$ ,

Całkowite pojemności adsorpcyjne dla testowanych węgli wynosiły:  $P_{\text{WDA}} = 53,5 \text{ mg/g}$ ,  $P_{\text{WD(HCl)}} = 64,6 \text{ mg/g}$ ,  $P_{\text{WD(HNO}_3)} = 49,3 \text{ mg/g}$ .

Odnosząc te wartości do rezultatów otrzymanych w warunkach statycznych okazało się, że dynamiczne pojemności adsorpcyjne są dużo większe. Potwierdzają tę zależność również badania adsorpcji fenolu na innych adsorbentach [2].

### 3.6. Wpływ modyfikacji na adsorpcję

Węgle aktywne ze względu na wysoce nieuporządkowaną strukturę krystaliczną oraz dużą powierzchnię właściwą, łatwo ulegają chemicznej modyfikacji m.in. w wyniku działania kwasami nieorganicznymi. Testowany węgiel poddano działaniu kwasem solnym (HCl) i azotowym (HNO<sub>3</sub>). Zastosowanie kwasu solnego spowodowało wzrost pojemności adsorpcyjnej, natomiast zastosowanie gorącego kwasu azotowego (V) zmniejszyło tę pojemność. Efektem negatywnym modyfikacji było zmniejszenie powierzchni właściwej obu adsorbentów.

Pozytywny wpływ kwasu solnego (jako modyfikatora) na adsorpcyjne właściwości węgla, spowodowany był jego działaniem na domieszki nieorganiczne zawarte w węglu WD - ekstra. Stosowanie kwasu solnego spowodowało odpopielenie węgla handlowego, a tym samym zwiększyło powierzchnię właściwą mezoporów w węglu [19]. Pomimo nie najwyższej powierzchni właściwej BET węgla WD (HCl), najprawdopodobniej zwiększona objętość mezoporów porów może wyjaśnić powód najefektywniejszego usuwania fenolu.

Działanie kwasu azotowego nie skutkowało zwiększeniem pojemności adsorpcyjnej, najprawdopodobniej z uwagi na jego silne właściwości utleniające. Częściowe utlenienie węgla przez tak silny utleniacz przyczyniło się do spadku powierzchni właściwej, poprzez zniszczenie struktury porów. Ponadto, działanie takim utleniaczem, powoduje zmianę chemicznego charakteru powierzchni węgla [16]. Modyfikacja powierzchni węgla aktywnych poprzez utlenianie powoduje wzrost stężenia powierzchniowego chemisorbowanego tlenu, a tym samym wzrost polarności i hydrofilności powierzchni. Sugeruje to obecność na powierzchni utlenionego węgla różnych tlenowych grup funkcyjnych np. karboksylowych, aldehydowych. Może to powodować zmianę ładunku powierzchniowego ziarna węgla z dodatniego na ujemny i osłabić powinowactwo fenolu do adsorbentu [18] Działanie kwasu azotowego(V) prowadzi do powstawania powierzchniowych grup tlenowych o charakterze kwasowym, co skutecznie zmniejsza adsorpcję fenolu z rozcieńczonych roztworów wodnych [9, 17]. Prawdopodobnie kwas azotowy(V) powoduje, zmniejszenie objętości mikroporów, wynikające z blokowania porów przez tworzące się powierzchniowe grupy tlenowe [17].

Adsorpcja fenolu może maleć również wskutek obecności chemicznie związanego tlenu i grupowania się molekuł wody wokół polarnych kompleksów, co utrudnia dostęp fenolu do przestrzeni adsorpcyjnej węgla [20].

#### 4. Wnioski

- Przeprowadzony proces adsorpcji pokazał, że przydatnością do usuwania fenolu z wody wykazał się węgiel handlowy WD-extra i modyfikowany kwasem solnym WD (HCl).
- Na stopień redukcji fenolu miał wpływ odczyn roztworu. Najkorzystniejszy, dla wszystkich testowanych węgla oscylował w zakresie 6 - 8 pH.
- Badania wykazały, że w roztworach rozcieńczonych wraz ze wzrostem stężenia fenolu (1 - 20 mg/dm<sup>3</sup>), zwiększała się również pojemność adsorpcyjna węgla.
- Równowagę adsorpcyjną analizowano w oparciu o model Freundlicha, którego dopasowanie do warunków eksperymentalnych, w odniesieniu do badanych adsorbentów, było bardzo dobre, a uzyskane stałe K i n porównywalne z wieloma innymi adsorbentami węglowymi. [7,12,14].
- Usuwanie fenolu w warunkach dynamicznych, dla stężenia adsorptywu 20 mg/dm<sup>3</sup>, w procesie filtracji na złożu WD (HCl), z czasem kontaktu t = 9 min., okazało się bardzo skuteczne. Całkowita pojemność adsorpcyjna złoża wyniosła P =64,6 mg/g.
- Efektem modyfikacji kwasem solnym węgla WD-extra, było polepszenie jego właściwości adsorpcyjnych. Stosowanie kwasu solnego spowodowało odpopielenie węgla handlowego, tym samym zwiększyło objętość mezoporów i pomimo nieznacznego zmniejszenia powierzchni właściwej BET węgla WD(HCl), było przyczyną skutecznego usuwania fenolu.

## Bibliografia

- [1] Amin M. N. , Mustafa A. I. , Khalil M. I., Rahman M., Nahid I., Possible Utilization of Silica Gel Sludge for the Removal of Phenol from Aqueous Solutions: Laboratory Studies, *The Environmentalist*, 2003, 23, pp. 329–334
- [2] An F., Gao B., Feng X., Adsorption mechanism and property of novel composite material PMAA/SiO<sub>2</sub> towards phenol, *Chemical Engineering Journal*, 2009, 153 (1-3), pp.108-113
- [3] Anielak A.M., *Chemiczne I Fizykochemiczne Oczyszczanie Ścieków*, PWN, Warszawa, 2000
- [4] Atkins P.W.: *Chemia fizyczna*. Wydawnictwo Naukowe PWN. 2001
- [5] Bartkiewicz B., *Ścieki przemysłowe*, Oficyna Wydawnicza PW, W-wa, 2000
- [6] Bizerea Spiriodon O., Preda E., Botez A., Pitulice L., Phenol removal from wastewater by adsorption on zeolitic composite, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2013, 20(9) pp 6367-6381
- [7] Daraei H., Mittal A., Noorisepehr M., Daraei F., Kinetic and equilibrium studies of adsorptive removal of phenol onto eggshell waste, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2013, 20, pp. 4603–4611
- [8] Dojlido J.R., *Chemia wód powierzchniowych*, Wyd. Ekonomia i Środowisko, 1995
- [9] Figueiredo J.L., Pereira M.F.R., Freitas M.M.A., Orfao J.J.M., Modification of the surface chemistry of activated carbons, *Carbon*, 1999, 37(9), 1379-1389
- [10] Gomółka E.S., *Chemia wód i powietrza*, Wyd. P. Wr., 1997
- [11] Janusz W. The electrical double layer parameters for the group 4 metal oxide/electrolyte system, *Adsorpt. Sci. Technol.*, 2000, 18 (2), p. 117-134
- [12] Kaleta J., Removal of phenol from aqueous solution by adsorption, *Canadian Journal of Civil Engineering*, 2006, 33(5), pp. 546-551
- [13] 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), pp. 348-356
- [14] Ma Y., Gao N., Chu W., Li C., Removal of phenol by powdered activated carbon adsorption, *Front. Environ. Sci. Eng.*, 2013, 7(2), pp.158–165
- [15] Mc Murry J., *Chemia Organiczna*, PWN, 2000
- [16] Mohd Din A.T., Hameed B.H., Ahmad A.L., Batch adsorption of phenol onto physiochemical-activated coconut shell, *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 161 (2-3), pp.1522-1529

- [17] Moreno-Castilla C., Carrasco-Marin F., Maldonado-Hodar F.J., Rivera-Utrilla J., Effects of non-oxidant and oxidant acid treatments on the surface properties of an activated carbon with very low ash content, *Carbon*, 1998, 36(1), pp. 145 - 151
- [18] Paderewski M. L., *Procesy adsorpcyjne w inżynierii chemicznej*, WNT Warszawa, 1999
- [19] Repelewicz M., Jedynek K., Choma J.: Struktura porowata i chemia powierzchni węgla aktywnych modyfikowanych kwasami nieorganicznymi. *Ochrona Środowiska.*, 2009, 37(9), pp. 45–50
- [20] Sorbak Z., Wykorzystanie sorbentów w procesach oczyszczania gruntów, *Chemia, Dydaktyka, Ekologia, Metrologia*, 2010, 15(1), pp. 77-92
- [21] Subramanyam B., Das A., Study of the adsorption of phenol by two soils based on kinetic and isotherm modeling analyses, *Desalination*, 2009, 249(3), pp. 914-921
- [22] Szperliński, *Chemia w ochronie i inżynierii środowiska*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 2002
- [23] Szymański K., Wpływ odcieków wysypiskowych na wody podziemne, *Z.N. AGH, Sozologia i Sozotechnika*, 1991, 31, pp. 171-184
- [24] Świdorska-Bróz M., *Mikrozanieczyszczenia w środowisku wodnym*, Wyd. P. Wr., 1993