



Ocena przydatności łożupków bentonitowych do usuwania fenolu z roztworów wodnych

Jadwiga Kaleta, Dorota Papciak, Alicja Puzskarewicz
Politechnika Rzeszowska

1. Wstęp

Bentonity są skałami ilastymi, które zbudowane są przede wszystkim z minerałów grupy smektytu (głównie montmorylonitu). Iły bentonitowe różnią się procentowym udziałem innych (poza smektytami) minerałów ilastych.

Minerały grupy smektytów to glinokrzemiany warstwowe o budowie pakietowej. Między pakietami występują kationy wymienne najczęściej Ca^{+2} , Mg^{+2} , a także Na^{+} . Rodzaj dominującego kationu na pozycjach wymiennych determinuje właściwości surowca ilastego, a tym samym kierunek jego wykorzystania. Wspólną cechą skał zasobnych w smektyty jest podatność na dyspergowanie wodą oraz zdolność sorbowania kationów i substancji organicznych [15].

Naturalne glinokrzemiany, ze względu na ich dostępność, niską cenę i wysoki stopień odporności na działanie wody stanowią wyjątkowo korzystny materiał do wypełnień kolumn filtracyjnych. Najbardziej znaczące właściwości tych glinokrzemianów to: skład chemiczny, zachowanie podczas ogrzewania, odporność chemiczna, właściwości sorpcyjne i jonowymienne. Polepszenie właściwości łożupków można uzyskać przez modyfikowanie termiczne i chemiczne.

Fenol i jego pochodne to zanieczyszczenia organiczne często wykrywane w wodach naturalnych.

Fenole są syntetyzowane przez organizmy żywe, mogą powstawać w procesach rozkładu białka, związków humusowych i lignin. Znaczne ich ilości występują w żywicach naturalnych i ropie naftowej.

Źródłem antropogenicznym związków fenolowych są ścieki z zakładów: zgazowywania paliw stałych, przeróbki ropy naftowej, produkcji tworzyw sztucznych, produkcji barwników i środków ochrony roślin, a przede wszystkim ścieki z koksowni i gazowni.

Fenole negatywnie wpływają na środowisko wodne. Cechują się zdolnością do kumulowania w mięsie ryb, nadając im nieprzyjemny zapach i smak. W procesie dezynfekcji wody zawierającej fenole za pomocą chloru gazowego tworzą się chlorofenole, których obecność jest wyczuwalna przez konsumentów wody już przy stężeniach 0,0005–0,001 mg/L. Z tego powodu fenole powinny być usunięte we wcześniejszych etapach uzdatniania wody.

Zanieczyszczenia fenolowe można usuwać z wody w procesach: ekstrakcji z zastosowaniem odpowiednich rozpuszczalników, biologicznej degradacji, chemicznego utleniania, rozkładu fotokatalitycznego, rozkładu enzymatycznego oraz stosując adsorpcję i wymianę jonową [2, 8].

Najlepszą i najbardziej skuteczną metodą oczyszczania wody z fenoli i ich produktów jest adsorpcja na węglach aktywnych. Badano zasadowe węgle aktywne serii CWZ produkowane przez Gryfskand Sp. z o.o. w Hajnówce. Adsorpcja fenolu z zastosowaniem badanych węgla wahała się 35–50 mg/g [8].

Inne badania skoncentrowane były na określeniu skuteczności i mechanizmów adsorpcji pochodnych fenolu na węglu aktywnym WD-extra (powszechnie stosowanym) oraz na sferycznych węglach aktywnych. Zbadano przydatność sferycznych węgla aktywnych, które otrzymywano z aglomeratów węglowych o kształcie kulistym w procesie aglomeracji rozdrobnionego węgla gazowo-koksowego z olejami roślinnymi (rzepakowym i lnianym). Pojemności sorpcyjne dla węgla WD-extra wynosiły 130–190 mg/g, a dla węgla sferycznych 70–150 mg/g [10].

Badano adsorpcję fenolu i jego pochodnych na węglu aktywnym uzyskanym z pestek moreli, wyprażanym w temp. 300–500°C i aktywowanym H₃PO₄. Badania porównawcze wykazały, że zdolność sorpcyjna tego węgla jest porównywalna z innymi gatunkami, a w odniesieniu do niektórych związków nawet nieco większa [4].

Do sorpcji i fotodegradacji fenolu używano węgla aktywnego modyfikowanego dwutlenkiem tytanu (TiO₂). Badane roztwory naświetlano promieniami ultrafioletowymi (UV). Węgla aktywne modyfikowane TiO₂ (zawartość tlenu tytanu wynosiła 46–55%) po 6 h naświetlaniu usuwały fenol w 60–88% [12].

Próbowano zastąpić węgle aktywne innymi adsorbentami: rozdrobnionym koksem, węglem kamiennym, torfem, węglanem wapnia oraz rudą łąkową [9, 13].

Związki fenolowe usuwano skutecznie na żywicy *Amberlite XAD*. Pojemność sorpcyjna dla chlorofenolu była wyższa (2,27 mmol/g) niż dla fenolu (1,50 mmol/g). Regenerację żywicy prowadzono w drodze ekstrakcji (wmywania) z użyciem alkoholu metylowego jako rozpuszczalnika. Po kolejnych procesach desorpcji pojemność adsorpcyjna nie ulegała zmianie [1].

Badania porównawcze dotyczące trzech adsorbentów: węgla aktywnego, modyfikowanej aminami glinki „Clarion” oraz klinoptylolitu wykazały zdecydowaną przewagę węgla aktywnego, niemniej jednak pozostałe adsorbenty mogą być stosowane jako materiały osłaniające węgiel [5].

Do adsorpcji fenolu stosowano bentonity. Pojemność sorpcyjna bentonitu zależała od początkowego stężenia fenolu i wzrastała wraz z jego wzrostem od 0,18 do 0,7 mg/g [3].

Pojemność sorpcyjną bentonitu naturalnego udało się zwiększyć do 16 mg/g przez jego modyfikacje za pomocą cykloheksanu, polikationuglinu lub związku powierzchniowo czynnego [2, 11].

Do sorpcji fenolu używano również naturalnego oraz modyfikowanego montmorillonitu. Modyfikacja polegała na traktowaniu związkiem zawierającym pirydynę. Zmniejszenie fenolu na glince nie modyfikowanej wynosiło około 70–75%, a na modyfikowanej 93–99% [14].

2. Cel pracy

Na podstawie teoretycznego rozeznania założono, że na przebieg i efektywność procesu adsorpcji powinny wpływać następujące czynniki:

- rodzaj i dawki stosowanych adsorbentów,
- sposób prowadzenia procesu,
- odczyn roztworów wyjściowych (adsorptywów).

Oceny przydatności badanych próbek do adsorpcji fenolu dokonano na podstawie wartości pojemności adsorpcyjnych wyznaczonych w warunkach nieprzepływowych (statycznych) i przepływowych (dynamicznych). Po uwagę wzięto również wysokości frontu adsorpcji i prędkości przesuwania się strefy wymiany masy.

3. Metodyka badań

Jako materiał adsorpcyjny stosowano iłołupki z Pogorza Dynowskiego zawierające głównie montmorylonit (75%) z domieszką illitu (tabela 1).

Tabela 1. Skład chemiczny iłołupków bentonitowych

Table 1. Characteristic of bentonite clays

Składnik	Zawartość w %
SiO ₂	60,6
Al ₃ O ₃	17,6
Fe ₂ O ₃	7,0
MgO	2,4
CaO	1,3
Straty prażenia	6,3
Inne domieszki	4,8

Do badań użyto próbki następujących iłołupków: naturalnego, aktywowanego kwasem solnym (HCl), kwasem siarkowym (H₂SO₄) oraz węglanem sodu (Na₂CO₃). Uziarnienie adsorbentów wynosiło 0,3–1,4 mm. Aktywację i przygotowanie próbek przeprowadził Zakład Przetwórstwa Surowców Mineralnych w Jaśle, a dostarczone zostały przez firmę CELPAP Sp. z o.o. z siedzibą w Wieliczce. Przeprowadzone wcześniej badania wykazały, że wymywane z tak przygotowanych iłołupków zanieczyszczenia mają niewielki wpływ na jakość wody czystej [7]. Jako adsorptywy stosowano wodne roztwory fenolu o stężeniach C₀ = 20,00 mg/L, sporządzone na bazie wody destylowanej. Odczyn tak sporządzonego roztworu wynosił 7,0. Oznaczenie stężenia fenolu wykonywano metodą pośrednią przez pomiar absorbancji przy długości fali λ = 254 nm na spektrofotometrze UV-1601 (VisibleSpectofotometr) firmy Schimadzu. Stosowano kuwety kwarcowe o grubości warstwy absorbującej 10 mm. Przed pomiarami właściwymi sporządzono krzywą wzorcową, a zależność między stężeniem fenolu F a absorbancją A określono następującym wzorem (1):

$$F = \operatorname{tg} 30 \cdot A, \operatorname{tg} 30 = 0,577, \text{ czyli } F = 0,577 \cdot A \quad (1)$$

W celu ustalenia zakresu dawek adsorbentów do 5 kolbek stożkowych zawierających po 300 cm³ roztworu wyjściowego fenolu wprowadzano odpowiedni ilość w ilościach: 1 g/L, 3 g/L, 5 g/L, 8 g/L i 10 g/L. Czas wytrząsania wynosił $t = 30$ minut. Po 2 godzinnej dekantacji wykonywano oznaczenia kontrolne.

Kinetykę adsorpcji wyznaczano przy dawce łożupków $D = 5,0$ g/L. Do szeregu kolbek stożkowych zawierających po 300 cm³ roztworu fenolu dodawano odpowiedni sorbent i wstrząsano przez 10, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 100, 120 i 180 min. Czas klarowania wynosił 2 godziny. Oznaczenia kontrolne wykonywano w zdekantowanych roztworach.

Wpływ odczynu roztworów adsorptywów na proces adsorpcji badano stosując sorbenty i dawki takie jak przy wyznaczaniu kinetyki adsorpcji. Wartość pH zmieniano w granicach 5–10. Czas wstrząsania wynosił 60 min a czas dekantacji 2 godziny.

Ocenę wpływu temperatury roztworu adsorptywu na proces adsorpcji realizowano stosując dawki i warunki prowadzenia procesu jak przy wyznaczaniu wpływu odczynu. Temperatury roztworu wyjściowego wynosiły: 5, 10, 15 i 20°C.

W celu wyznaczenia izoterm adsorpcji do 8 kolbek stożkowych zawierających po 300 cm³ roztworu modelowego dodawano wzrastające dawki adsorbentów od 1 g/L do 8 g/L. W próbkach ustalano temperaturę na poziomie 15°C, osłanianie je materiałem izolacyjnym i wstrząsano 60 min. Następnie pozostawiano je na 2 godziny i w zdekantowanych roztworach oznaczano fenol.

Warunki dynamiczne realizowano metodą filtracji kolumnowej. Kolumny adsorpcyjne wykonane były ze szkła organicznego o średnicy 32 mm. Wysokość wypełnienia wynosiła 750 mm, a ilość adsorbentów w kolumnie wynosiła 500 g. Filtrację prowadzono z góry do dołu. Na początku każdego cyklu filtracyjnego zmieniano prędkości filtracji, wynosiły one kolejno: 6, 8, 12, 18 i 20 m/h i ustalano prędkość optymalną. Po każdej godzinie pracy złoża pobierano próbki do wykonania oznaczeń kontrolnych. Filtracja trwała każdorazowo do momentu wyczerpania złoża, tj. takiego punktu, w którym stężenie w wycieku zrówna się ze stężeniem roztworu początkowego.

4. Wyniki badań i ich omówienie

Stężenie fenolu w roztworze modelowym znacznie przekraczało stężenia notowane w wodach naturalnych, ale zastosowano je w celu opisu procesu adsorpcji i wyznaczenia pojemności adsorpcyjnych. Uzyskane wyniki należy traktować jako wartości względne, które pozwalają na porównanie właściwości adsorbentów.

Wpływ dawek D_a stosowanych adsorbentów na proces adsorpcji fenolu przedstawia tabela 2.

Tabela 2. Wpływ dawek adsorbentów na proces adsorpcji, $C_o = 20,00$ mg/L, pH = 7,0, t = 30 min

Table 2. Effect of dose of sorbents on adsorption process

Dawki ad- sorbentów w g/L	Stężenie fenolu w mg/L			
	Łożupek naturalny	Łożupek ak- tywowany HCl	Łożupek ak- tywowany H ₂ SO ₄	Łożupek akty- wowany Na ₂ CO ₃
1	16,88	14,05	14,99	17,80
3	14,34	13,06	13,45	16,23
5	7,35	6,99	7,05	10,95
8	5,25	4,23	4,55	6,22
10	4,91	4,03	4,01	5,59

W badaniach kinetyki adsorpcji i wpływu odczynu zastosowano dawkę $D_a = 5$ g/L, ponieważ z jej zastosowaniem otrzymano znaczące zmniejszenie fenolu. Natomiast do wyznaczenia izoterm adsorpcji dawki łożupek zmieniano od 1 g/L do 8 g/L.

Wpływ czasu kontaktu (wyrząsania) na proces adsorpcji podano w tabeli 3.

Badania wpływu czasu kontaktu w procesie adsorpcji z zastosowaniem stałych dawek łożupek dostarczyły informacji, że proces przebiega dość szybko. Równowaga adsorpcyjna ustalała się po 2 godzinach, ale proces przebiegał z największą intensywnością w ciągu 60 min. W dalszych badaniach jako optymalny czas wyrząsania przyjęto 60 min.

Wpływ odczynu roztworu fenolu na proces adsorpcji podano w tabeli 4. Odczyn roztworu adsorbentu miał wpływ na proces adsorpcji. Większą efektywność usuwania fenolu uzyskano przy odczynach

z zakresu 5,0–7,0. Pogorszenie skuteczności zanotowano przy odczynach powyżej 8,0.

Tabela 3. Wpływ czasu kontaktu na proces adsorpcji, $C_0 = 20,00$ mg/L, pH = 7,0, $D_a = 5$ g/L

Table 3. Effect of contact time on adsorption process

Czas kontaktu w min.	Stężenie fenolu w mg/L			
	Łołupek naturalny	Łołupek aktywowany HCl	Łołupek aktywowany H ₂ SO ₄	Łołupek aktywowany Na ₂ CO ₃
10	9,39	8,66	9,05	12,99
20	8,07	7,78	7,99	12,55
30	7,67	7,09	6,97	11,34
60	7,35	6,99	7,05	10,95
80	7,29	6,98	6,99	10,94
100	7,32	6,98	6,99	10,92
120	7,33	6,97	6,98	10,92
180	7,34	6,97	6,98	10,92

Wraz ze wzrostem temperatury efektywność procesu adsorpcji zmniejszała się. Fakt ten wskazuje na fizyczny charakter procesu. Temperatura sporządzanego roztworu wyjściowego oscylowała wokół 15°C, dlatego taką temperaturę przyjęto do sporządzania izoterm i taką temperaturę miał roztwór kierowany na złoża adsorpcyjne.

Wpływ temperatury roztworu wyjściowego na proces adsorpcji podano w tabeli 5.

Wyniki uzyskane w badaniach prowadzonych w warunkach statycznych opisano równaniami izoterm Freundlicha, Langmuira i BET. Izotermy Langmuira i BET w sposób niezadowalający opisywały zachodzące procesy; współczynniki korelacji zmieniały się w zakresie 0,50–0,70. Najlepszą okazała się izoterma Freundlicha, dla której współczynnik korelacji R^2 wynosił od 0,8957 do 0,9575 (tab. 6).

Równanie Freundlicha ma następującą postać, wzór (2):

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

gdzie:

X – ilość usuniętego fenolu wyliczona z różnicy stężenia początkowego C_0 (mg/l) i stężenia równowagowego C (mg/l),

m – masa adsorbenta (g/l),
 K i n – stałe izotermy.

Tabela 4. Wpływ pH roztworu wyjściowego na proces adsorpcji,
 $C_o = 20,00$ mg/L, $D_a = 5$ g/L, $t = 60$ min

Table 4. Effect of pH adsorbate solutions on adsorption process

Odczyn pH	Stężenie fenolu w mg/l			
	Iłóupek naturalny	Iłóupek aktywowany HCl	Iłóupek aktywowany H ₂ SO ₄	Iłóupek aktywowany Na ₂ CO ₃
5,0	6,88	6,12	6,36	9,45
6,0	7,13	6,45	6,85	10,32
7,0	7,35	6,99	7,05	10,95
8,0	8,22	7,66	7,98	11,07
9,0	9,46	8,67	9,04	12,45
10,0	10,12	9,87	10,01	12,96

Tabela 5. Wpływ temperatury roztworu wyjściowego na proces adsorpcji,
 $C_o = 20,00$ mg/L, $D_a = 5$ g/L, pH = 7,0, $t = 60$ min

Table 5. Effect of temperature adsorbate solutions on adsorption process

Temperatura w °C	Zmniejszenie fenolu w %			
	Iłóupek naturalny	Iłóupek aktywowany HCl	Iłóupek aktywowany H ₂ SO ₄	Iłóupek aktywowany Na ₂ CO ₃
5	69,1	70,5	72,1	53,8
10	66,3	68,2	69,9	48,5
15	63,2	65,1	64,8	45,2
20	61,3	62,5	62,8	41,7

Po zlogarytmowaniu równanie Freundlicha przyjmuje postać liniową, równanie (3):

$$\log (X/m) = \log K + (1/n) \cdot \log C. \quad (3)$$

Izotermy Freundlicha wyznaczono w formie liniowej, aproksymowano je metodą najmniejszych kwadratów, opisano równaniami matematycznymi i na ich podstawie wyznaczono stałe K i n (rys. 1, tab. 6).

Wyznaczone stałe izoterm posłużyły do obliczenia pojemności adsorpcyjnych iłóupków Ps dla założonego stężenia równowagowego fenolu $C = 2,00$ mg/L (tab. 7).

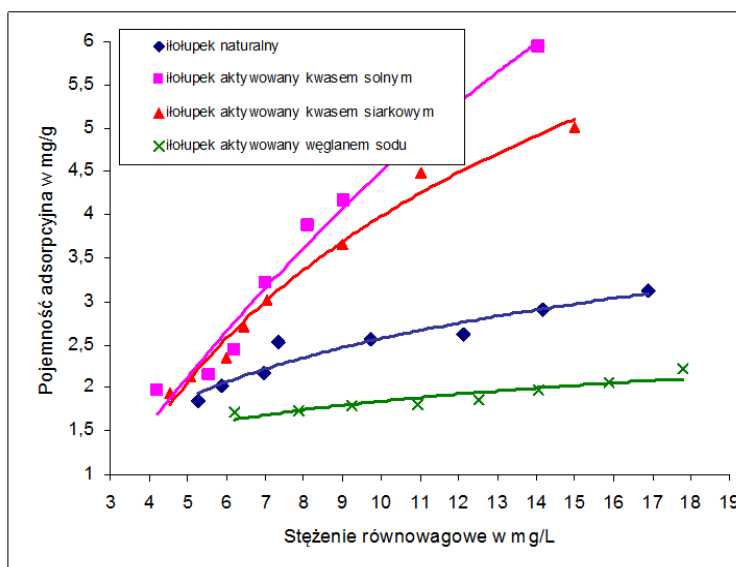
Tabela 6. Stałe izoterm adsorpcji Freundlicha, $C_0 = 20,00\text{mg/L}$, $\text{pH} = 7,0$
Table 6. Constants of Freundlich adsorption isotherms

Rodzaj łożypka	Stałe izoterm Freundlicha		Współczynnik korelacji R^2
	K	n	
Naturalny	0,562	2,490	0,9073
Aktywowany HCl	1,252	1,059	0,9541
Aktywowany H_2SO_4	1,033	1,209	0,9575
Aktywowany Na_2CO_3	0,433	4,470	0,8957

Analizując przebieg izoterm (rys. 1) można stwierdzić, że łożypki aktywowane kwasami są znacznie lepszymi adsorbentami od pozostałych adsorbentów.

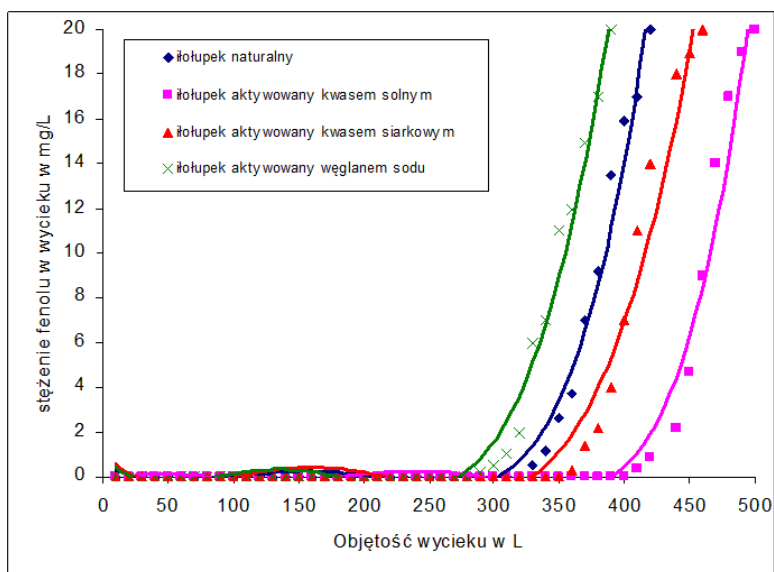
Podczas filtracji kolumnowej przy prędkościach 6, 8, 12 m/h stężenie fenolu w wycieku wynosiło 0,00 mg/L. Przy prędkościach 18 i 20 m/h w wycieku notowano śladowe ilości fenolu. Wobec powyższego jako prędkość optymalną wybrano 12 m/h.

Badania przeprowadzone w warunkach dynamicznych opisano izoplanami (krzywymi przebiecia) (rys. 2).



Rys. 1. Izotermy adsorpcji fenolu, $C_0 = 20,00\text{mg/L}$, $\text{pH} = 7,0$

Fig. 1. Adsorption isotherms of phenol



Rys. 2. Izoplany adsorpcji (krzywe przebiccia), $C_0 = 20,00$ mg/L, pH = 7,0
Fig. 2. Adsorption breakthrough curves (isoplanes)

Na podstawie sporządzonych izoplan wyznaczono pojemności sorpcyjne całkowite P_c i użyteczne P_u badanych sorbentów (tab. 7).

Całkowitą pojemność adsorpcyjną (do punktu wyczerpania) oraz użyteczną pojemność adsorpcyjną (do punktu przebiccia) wyliczono na podstawie izoplan, które opisano równaniami matematycznymi (4–7):

Łożółko naturalny

$$y = 7E-12x^5 - 1E-9x^4 - 1E-06x^3 + 0,0004x^2 - 0,0319x + 0,563 \quad (4)$$

Łożółko aktywowany HCl

$$y = 2E-11x^5 - 1E-08x^4 + 5E-06x^3 - 0,0007x^2 + 0,0381x - 0,5245 \quad (5)$$

Łożółko aktywowany H_2SO_4 ,

$$y = 1E-12x^5 + 3E-09x^4 - 2E-06x^3 + 0,0006x^2 - 0,0437x + 0,7983 \quad (6)$$

Łożółko aktywowany Na_2CO_3 ,

$$y = -7E-12x^5 + 1E-08x^4 - 75E-06x^3 + 0,0011x^2 + 0,0661x + 0,9822. \quad (7)$$

Współczynniki korelacji R^2 dla sporządzonych izoplan oscylowały wokół wartości 0,98

Na podstawie wyznaczonych równań izoplan obliczono całkowitą (P_c) i użyteczną $P(u)$ pojemność sorpcyjną, ustalając punkt przebiecia złoża na poziomie $0,00 \text{ mg/dm}^3$ (tab. 7). Obliczenia wykonano zgodnie ze schematem przedstawionym na rys. 3.

Całkowitą pojemność adsorpcyjną $P_c(\text{mg/g})$, badanych materiałów wyznaczono według wzoru (8):

$$P_c = O_c : M \quad (8)$$

gdzie:

M – masa adsorbentu w złożu filtracyjnym [g].

Całkowitą ilość zatrzymanego w złożu fenolu O_c , obliczono ze wzoru (9):

$$O_c = P_{DFBA} - P_{DFB} = P_{DFBA} - \int_D^F f(x) \quad (9)$$

gdzie:

P_{DFBA} – pole obrazujące ilość związków wprowadzonych do układu filtracyjnego (do punktu wyczerpania złoża, $C = C_o$),

P_{DFB} – pole obrazujące ilość związków, które nie zostały zatrzymane na złożu (do punktu wyczerpania złoża, $C = C_o$).

Użyteczną pojemność adsorpcyjną P_u (mg/g), obliczono według wzoru (10):

$$P_u = O_u : M \text{ [mg/g]} \quad (10)$$

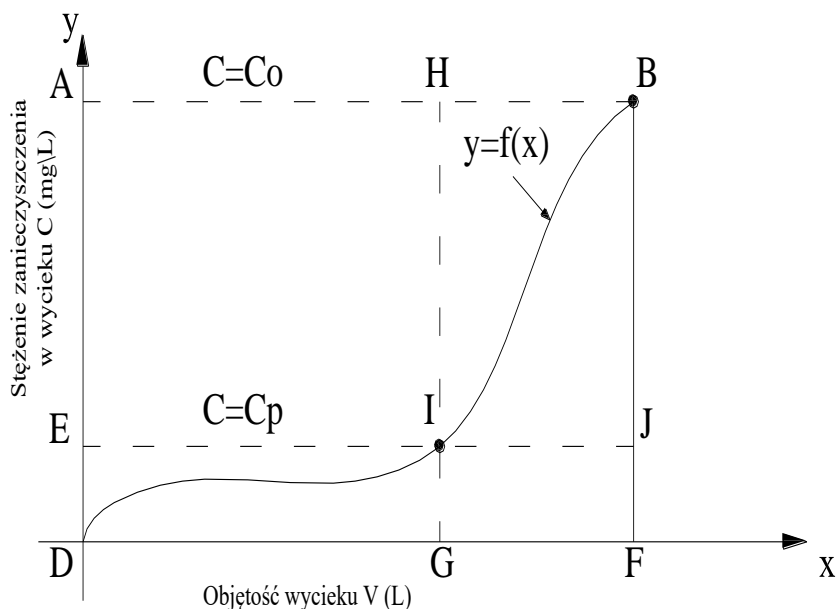
Ilość fenolu zatrzymanego do punktu przełamania O_u obliczono według wzoru (12):

$$O_u = P_{DGHA} - P_{DGI} = P_{DGHA} - \int_D^G f(x) \quad (11)$$

gdzie:

P_{DGHA} – pole obrazujące ilość związków wprowadzonych do układu filtracyjnego (do punktu przebiecia złoża, $C = C_p$),

P_{DGI} – pole obrazujące ilość związków, które nie zostały zatrzymane na złożu (do punktu przebiecia złoża, $C = C_p$).



Rys. 3. Rysunek pomocniczy do obliczenia całkowitej i użytecznej pojemności adsorpcyjnej [6]

Fig. 3. Supporting drawing for calculation of total and usable adsorptive capacity [6]

Tabela 7. Pojemności adsorpcyjne badanych adsorbentów, $C_o = 20,00 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 7,0$

Table 7. Adsorption capacities of used materiale

Rodzaj łożułka	Pojemności adsorpcyjne (mg/g) określone w warunkach		
	statycznych Ps	dynamicznych	
		Pu	Pc
Naturalny	0,74	12,8	15,9
Aktywowany HCl	2,41	16,0	19,6
Aktywowany H ₂ SO ₄	1,83	14,8	18,8
Aktywowany Na ₂ CO ₃	0,50	11,6	15,2

Najlepszymi właściwościami adsorpcyjnymi w stosunku do fenolu charakteryzują się łożułka aktywowane kwasami.

Z krzywych wyjścia (izoplan) odczytano czas pracy złoża do punktu przebiccia t_p i do wyczerpania t_w oraz wyznaczono współczynnik sferyczności krzywych wyjściowych φ , a następnie wyliczono wysokość frontu adsorpcji H_o oraz prędkość przesuwania się strefy wymiany masy u (tab. 8).

Tabela 8. Wysokość frontu adsorpcji fenolu na iłolupkach oraz prędkość przesuwania się strefy wymiany masy, $C_o = 20,00$ mg/L, pH = 7,0

Table 8. The heights of adsorption fronts and the mass exchange moving rates

Rodzaj iłolupku	Współczynnik sferyczności krzywych wyjściowych, φ	Wysokość frontu adsorpcji H_o , cm	Prędkość przesuwania się frontu wymiany masy u , cm/min.
Naturalny	0,532	20,09	0,033
Aktywowany HCl	0,622	16,22	0,027
Aktywowany H_2SO_4	0,631	17,32	0,029
Aktywowany Na_2CO_3	0,598	23,86	0,036

Strefy przenikania masy obliczono stosując równanie Michaela i Treybala (12):

$$H_o = H \frac{t_w - t_p}{t_w - (1 - \varphi) \cdot (t_w - t_p)} \quad (12)$$

gdzie:

H_o – wysokość frontu adsorpcji, cm,

H – wysokość złoża adsorbentu, cm,

t_w – czas pracy złoża do punktu wyczerpania, min,

t_p – czas pracy złoża do punktu przebiccia, min,

φ – współczynnik sferyczności krzywych wyjściowych wyliczono

poprzez podzielenie powierzchni prostokąta HBIJ – $\int_G^F f(x) dx$

przez powierzchnię prostokąta HBIJ (rys. 3).

Prędkość przesuwania się strefy wymiany masy u (cm/min) obliczono wg wzoru (13):

$$u = H_0/(t_w - t_p). \quad (13)$$

Najlepszymi właściwościami adsorpcyjnymi charakteryzują się materiały posiadające niższe wysokości frontów wymiany masy H_0 oraz mniejsze prędkości ich przesuwania się wzdłuż wysokości złoża.

Biorąc pod uwagę powyższe parametry oraz wartości pojemności adsorpcyjnych wyznaczonych w warunkach nieprzepływowych (statycznych) i przepływowych można testowane łożupki uszeregować następująco:

aktywowany kwasem solnym > aktywowany kwasem siarkowym > naturalny > aktywowany węglanem sodu.

Wartości pojemności adsorpcyjnych wyznaczone w warunkach statycznych na podstawie izoterm są znacznie mniejsze od wartości obliczonych na podstawie izoplan adsorpcji, które zostały wyznaczone w warunkach przepływowych. Jest to zgodne z przyjętym modelem adsorpcji. Podczas badań prowadzonych w warunkach statycznych równowaga adsorpcyjna ustaliła się raz i ograniczała dalsze możliwości sorpcji zanieczyszczeń. Prowadzenie sorpcji jednostopniowej wymaga większych dawek adsorbentów, przy czym ich zdolności sorpcyjne nie są całkowicie wykorzystane. Adsorpcję w warunkach dynamicznych można porównać do procesu prowadzonego w warunkach statycznych, gdzie sorbent dodawany jest porcjami (proces stopniowany) i przez to uzyskuje się lepsze wykorzystanie właściwości sorpcyjnych.

5. Wnioski

- Całkowita równowaga adsorpcyjna pomiędzy adsorbentami a adsorptywem ustalała się w ciągu 2 godzin, ale proces zachodził najintensywniej w ciągu pierwszych 60 minut.
- Wartość odczynu roztworów adsorptywów miała znaczny wpływ na proces adsorpcji. Adsorpcja fenolu zachodziła najlepiej w środowisku o pH w zakresie 5,0–7,0, znaczne pogorszenie zanotowano przy pH powyżej 8,0.
- Izoterma Freundlicha najlepiej opisywała zachodzące procesy adsorpcji. Analiza stałych tej izotermy wykazała, że najlepszymi adsorbentami są łożupki aktywowane kwasami. Podobną zależność potwierdziły wartości pojemności adsorpcyjnych wyznaczonych w warunkach statycznych. Stwierdzona w badaniach prowadzonych w warunkach statycznych zgodność prawie wszystkich danych empirycznych z równaniem Freundlicha wskazuje na fizyczny charakter badanych zjawisk.

- Wyznaczone w warunkach przepływowych użyteczne pojemności adsorpcyjne badanych łożysk bentonitowych wahały się od 11,6 mg/g do 16,0 mg/g.
- Biorąc pod uwagę wysokości frontów adsorpcji i prędkości przesuwania się strefy wymiany masy oraz wartości pojemności adsorpcyjnych wyznaczonych w warunkach nieprzepływowych i przepływowych można testowane adsorbenty uszeregować następująco:

aktywowany kwasem solnym>aktywowany kwasem siarkowym>naturalny> aktywowany węglanem sodu.

- Najniższe wysokości warstwy wymiany masy oraz najmniejsze prędkości przesuwania się frontu adsorpcji posiadały łożyska aktywowane kwasami, co potwierdza ich lepsze właściwości adsorpcyjne określone na podstawie wcześniejszych badań.
- Wysokości frontu adsorpcji były niższe od wysokości złoża filtracyjnego, co świadczy o dużej skuteczności testowanych łożysk bentonitowych w usuwaniu fenolu.

Literatura

1. **Abhuri, K.:** *Adsorption of phenol and p-chlorophenol from their single and bisolute aqueous solutions on Amberlite XAD – 16 resin.* Journal of Hazardous Materials, 105, 143–156 (2003).
2. **Al-Asheh, S., Banat, F., and Abu-Aitah, L.:** *Adsorption of phenol using different types of activated bentonites.* Separation Purification Technology, 33, 1–10 (2003).
3. **Banat, F.A., Al-Bashir, B., Al-Asheh, S., Hayajneh O.:** *Adsorption of phenol by bentonite.* Environmental Pollution 107, 391–398 (2000).
4. **Daifullah, A.A.M., and Girgis, B.S.:** *Removal of some substituted phenols by activated carbon obtained from agricultural waste.* Water Research 32(4), 1169–1177 (1998).
5. **Kaleta J.:** *Removal of phenol from aqueous solution by adsorption,* Canadian Journal of Civil Engineering, 33, 546–551 (2006).
6. **Kaleta J.:** *Removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption,* Archives Of Environmental Protection, 33, (2), 45–55 (2007).
7. **Kaleta J., Papciak D., Puszkarewicz A.:** *Wymywanie zanieczyszczeń z łożysk klinoptylolito - montmorylonitowych.* Zeszyty Naukowe Politechniki Rzeszowskiej, Budownictwo i Inżynieria Środowiska Z. 58, (276), 105–111 (2011).

8. **Kapica, J., Kaleńczuk, R.J., Morawski A.W.:** *Badanie wpływu powierzchni właściwej węgla aktywnych CWZ na adsorpcję fenolu z wody*, Mat. Konf. „Węgiel aktywny w ochronie środowiska” Wyd. Pol. Częstochowskiej. 178–187, Częstochowa 2002.
9. **Khan, A.R., Al-Bahri, T.A., and Al-Haddad, A.:** *Adsorption of phenol based organic pollutants on activated carbon from multi-component dilute aqueous solutions*. Water Research 31(8), 2102–2112 (1991).
10. **Lorenc-Grabowska, E., Gryglewicz, G.:** *Adsorpcja chloro- i nitrofenoli z roztworów wodnych na sferycznych węglach aktywnych*. Mat. Konf. „Węgiel aktywny w ochronie środowiska” Wyd. Pol. Częstochowskiej, Częstochowa, 195–205 (2002).
11. **Shen, Y. H.:** *Removal of phenol from water by adsorption-flocculation using organobentonite*. Water Research 36, 1107–1114 (2002).
12. **Tryba, B., Morawski, A.W., Inagaki, M.:** *Application of TiO₂-mounted activated carbon to the removal of phenol from water*. Applied Catalysis B: Environmental 41, 427–433 (2003).
13. **Viraraghavan, T., and Alfaro, F.M.:** *Adsorption of phenol from wastewater by peat, fly ash and bentonite*. Journal of Hazardous Materials 57, 59–70 (1998).
14. **Wu, P.X., Liao, Z.W., Zhang, H.F., Guo J.G.:** *Adsorption of phenol on inorganic – organic pillared montmorilloite in polluted water*. Environment International 26, 401–407 (2001).
15. **Wyszomirski P., Lewicka E.:** *Bentonity jako uniwersalny surowiec wielu dziedzin przemysłu*. Gospodarka Surowcami Mineralnymi, t. 21,(z. 3), 5–19 (2005).

Assessment of Usability of Bentonite Clays for Removing Phenol from Water Solutions

Abstrakt

The paper presents the results of laboratory testing of the potential use of bentonite clay from Dynowskie Foothills for removing phenol from model water solutions. Both natural clays and those treated with sodium carbonate, hydrochloric and sulfuric acids were used. The paper shows the characteristics of phenols occurring in natural water. The sources of phenols, i.e. household and industrial wastewater as well as municipal landfills and dumps are given. The aim of the experiments was to determine a quantitative formulation of the adsorption process, as well as to describe the effect of various factors on the process itself. An attempt was made to solve the tasks using model experimental

setups. Model phenol solution, concentration of 20,00 mg/L, prepared using distilled water was applied as an adsorptive. The phenol concentration in model solutions was determined using the linear relationship between the concentration of this compound and the absorbency value at the wavelength of 254 nm. The absorbency value was read with a SHIMADZU UV – 1601 spectrophotometer using quartz cuvettes with an absorbing layer 10 mm thick. The results obtained in a successive series of experiments performed under static conditions were described using basic isotherm equations i.e. those of Freundlich, Langmuir and BET. Freundlich's equations best described the process. The adsorption capacity of the active clays tested was calculated on the basis of the isotherms. Natural clay had an adsorptive capacity of 0,74 mg/g, clay modified with hydrochloric acid 2,41 mg/g, clay modified with sulfuric acid 1,83 mg/g and clay modified with sodium carbonate 0,50 mg/g. Dynamic conditions were realised by the column filtration method. The adsorption columns were made of organic glass 32 mm in diameter, the filling height was 750 mm, filtration rate – 12 m/h. Filtration was performed from the top downwards. Filtration lasted each time until the moment of bed exhaustion, i.e. such a point where the concentration in the discharge becomes equal to that of the initial solution. The sorption effectiveness under flow conditions for bentonite clays was 100%. On the basis of the results obtained, the breakthrough curves, the so-called iso-planes, were prepared and served in turn to determine the adsorption capacities under flow conditions. The adsorptive capacities were higher than those determined through static conditions and these were 15,9 mg/g, 19,9 mg/g, 18,8 mg/g and 15,2 mg/g for natural clay, clay modified with hydrochloric acid, clay modified with sulfuric acid and clay modified with sodium carbonate, respectively. The clay modified with sodium hydrochloric acid exhibited the highest values of adsorption capacities, as determined under both static and flow conditions. Modification of samples with hydrochloric and sulfuric acids appeared advantageous for both technological and economic reasons. The exit curves (iso-planes) were used to determine the mass penetration zone (the adsorption front height), as well as to calculate the rate at which the mass-exchange zone advanced. The adsorption front height for the carbons tested was 3–5 times lower than the adsorption bed height, thus confirming the high effectiveness of clays in phenol removal. Despite this considerable superiority of active carbon as sorbent, bentonite clays may be taken into account in designing process systems, especially as insulating materials in relation to active carbon. The array of water conditioning processes to be employed for phenol polluted water should in each case be preceded by detailed and thorough technological studies.