

**Alicja Puzkarewicz**

Politechnika Rzeszowska  
ul. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów  
email: apuzskar@prz.edu.pl

## ANALIZA ADSORPCJI FENOLU NA SUROWYCH I MODYFIKOWANYCH DIATOMITACH KARPACKICH

### ANALYSIS OF PHENOL ADSORPTION ON RAW AND MODIFIED CARPATHIAN DIATOMITE

**Abstrakt:** Dwa naturalne adsorbenty diatomitowe (surowy i modyfikowane powierzchniowo) zostały użyte do usuwania związków fenolu z roztworów wodnych. Właściwości adsorpcyjne diatomitów zostały określone metodą statyczną i dynamiczną. Badania przeprowadzono na modelowym roztworze fenolu o stężeniu początkowym  $C_0 = 20 \text{ mg/dm}^3$  dla temp.  $20^\circ\text{C}$ . Przeprowadzona modyfikacja surowego diatomitu związkami manganu zwiększyła jego powierzchnię właściwą o 80% i zmieniła strukturę powierzchni. Dla obu testowanych diatomitów proces adsorpcji dobrze opisywały izotermy adsorpcji Freundlicha. Zdecydowanie lepszym adsorbentem (większą pojemnością adsorpcyjną) wykazał się diatomit modyfikowany D-Mn. W badaniach stwierdzono, że adsorpcja fenolu nieco lepiej zachodziła przy odczynie kwaśnym. Usuwanie fenolu w warunkach dynamicznych, w procesie filtracji na złożu D-Mn, z czasem kontaktu  $t_k = 9 \text{ min}$ , okazało się bardzo skuteczne. Pojemność adsorpcyjna w punkcie przebiccia złoża wyniosła  $P_p = 12,6 \text{ mg/g}$ . Diatomit D-Mn może być przydatny do oczyszczania wody lub ścieków zawierających fenol.

**Słowa kluczowe:** fenol, adsorpcja, filtracja, surowy i modyfikowany diatomit

**Abstract:** Two natural diatomite adsorbents (raw and surface-modified diatomite) were used for removing phenol compounds from water solutions. The adsorptive properties of diatomite have been determined using static and dynamic methods. The tests were performed with a model solution of phenol at initial concentration of  $C_0 = 20 \text{ mg/dm}^3$ , at the temperature of  $20^\circ\text{C}$ . A modification of raw diatomite with manganese increased its specific surface area by 80% and changed its surface structure. For both tested diatomite grades the adsorption processes were described adequately by Freundlich adsorption isotherms. Modified diatomite, D-Mn, exhibited markedly better adsorbent properties (including higher adsorptive capacity). The tests showed that phenol adsorption proceeded slightly better in acid environment. Phenol removal in dynamic conditions, in a process of filtration on D-Mn bed, with contact time of  $t_k = 9 \text{ min}$ , appeared very effective. The adsorptive capacity at bed breakthrough point was  $P_{Mn} = 12.6 \text{ mg/g}$ . The test conducted within the project showed that the D-Mn diatomite could be useful for conditioning of water or wastewater containing phenol.

**Keywords:** phenol, adsorption, filtration, raw and surface-modified diatomite

W przyrodzie fenole są bardzo rozpowszechnione. W przemyśle chemicznym służą jako produkty pośrednie w przemysłowej syntezie różnorodnych produktów i są zaliczane do bardzo ważnych i często stosowanych substancji. Stanowią poważne zagrożenie dla środowiska naturalnego, szczególnie wodnego [1, 2].

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;
- antropogenicznego - mogą pochodzić ze ścieków miejskich (gdzie zawartość fenoli jest na ogół niewielka), a zwłaszcza przemysłowych, takich jak: gazownie, zakłady destylacji drewna, rafinerie, zakłady hutnicze,

chemiczne, zakłady produkujące środki owadobójcze i inne. Innym źródłem zanieczyszczenia wód naturalnych fenolami są również składowiska odpadów komunalnych [3-5].

Przy stężeniach w wodzie ponad  $5 \text{ mg/dm}^3$  fenole są toksyczne dla fauny i flory wodnej. Dla ryb fenole są szkodliwe już w ilościach od kilku do kilkunastu  $\text{mg/dm}^3$ , zaś hydrochinon (pochodna fenolu) jest toksyczny w dawkach  $0,2 \div 0,5 \text{ mg/dm}^3$ . 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 [6-8]. W wodach powierzchniowych fenole zostają zmineralizowane w ciągu

3-4 dni. Proces ten przebiega łatwiej i szybciej, gdy woda rzeczna zawiera inne zanieczyszczenia organiczne, a tym samym dostateczną pożywkę dla życia biologicznego. Proces ulega zahamowaniu przy temperaturze 10°C, a całkowicie ustaje poniżej temperatury 4°C. Stąd kłopoty ze związkami fenolu w ujmowanych wodach w okresie zimowym [9]. W ilościach normalnie spotykanych (ok. 0,005 g/m<sup>3</sup>) w wodach naturalnych nie są one szkodliwe dla zdrowia, taka woda poddawana chlorowaniu podczas dezynfekcji ma odrażający smak i zapach na skutek tworzenia się związków chloropochodnych. [2, 10]. Na podstawie wielu badań stwierdzono, że adsorpcja na węglach aktywnych [11, 12] i wielu innych adsorbentach w formie granulowanej, włóknistej lub pylistej jest najlepszą i najbardziej skuteczną metodą oczyszczania wody z fenoli [13-15].

W niniejszym artykule skoncentrowano się na określeniu skuteczności usuwania fenolu przy użyciu adsorbentów diatomitowych.

## Metodyka badań

### Materiały i przedmiot badań

Badania prowadzono na modelowym roztworze wodnym. Sporządzono go z wody destylowanej, do której dodawano związków fenolu. Stężenie początkowe fenolu w wodzie wynosiło  $C_0 = 20 \text{ mg/dm}^3$ . Do badań wykorzystano granulaty diatomitowy o uziarnieniu 0,5÷1,0 mm, pochodzący z pola odkrywkowego Jawornik Ruski, znajdującego się w północnej części złoża Leszczawka (województwo podkarpackie) o zawartości SiO<sub>2</sub> 71% i gęstości właściwej 2,15 g/cm<sup>3</sup> [16].

Proces adsorpcji przeprowadzono z zastosowaniem dwóch rodzajów diatomitu: diatomit suszony w temperaturze 105°C (zwany diatomitem surowym) i diatomit modyfikowany związkami manganu (zwany diatomitem - Mn). Modyfikacja diatomitu polegała na impregnacji jego powierzchni związkami manganu(II). Była to nieco zmieniona wersja modyfikacji wg Thirunavukkarasu [17]. Wykorzystano do tego celu 10% roztwór KMnO<sub>4</sub> i 10% roztwór MnSO<sub>4</sub> w stosunku 2:1 Zalany takim roztworem diatomit pozostawiono w temperaturze pokojowej 24 godziny, a następnie wysuszono w temperaturze 105°C. Po wysuszeniu dokładnie przemyto wodą destylowaną do uzyskania klarownych popłuczyn i ponownie wysuszono. Tak przygotowany diatomit poddano jeszcze 2 cyklom modyfikacji wg powyższej procedury.

Zawartość fenolu w roztworze oznaczono za pomocą spektrofotometru (Shimadzu UV-1601). Dla badanego zakresu stężeń fenolu i długości fali  $\lambda = 254 \text{ nm}$  zależność absorpcji od stężenia analitu była liniowa.

### Wpływ pH na proces sorpcji

Badania wykonano w warunkach statycznych dla wartości pH: 2, 3, 4, 5, 6, 7 i 9. Stężenie początkowe badanej wody wynosiło  $C_0 = 20 \text{ mg/dm}^3$ . Do 200 cm<sup>3</sup> adsorptywu (adsorbentu) dodano 1 g diatomitu, wstrząsano 12 godzin (stan równowagi adsorpcyjnej osiągnięto po 10 godzinach),

a po tym czasie wykonano oznaczenia fenolu w roztworze. Adsorpcję fenolu wyznaczono z zależności:

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

gdzie: V - objętość adsorptywu [dm<sup>3</sup>], C<sub>0</sub> i C<sub>r</sub> - stężenie początkowe i równowagowe fenolu [mg/dm<sup>3</sup>], m - masa złoża [g].

### 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, 19]. Izotermy adsorpcji fenolu wyznaczono dla warunków nieprzepływowch. Badania realizowano w naczyniach o zawartości 0,2 dm<sup>3</sup> adsorptywu, dla stężenia fenolu C<sub>0</sub> = 20 mg/dm<sup>3</sup> i zmiennych dawek diatomitu od 0,1 do 150 mg/dm<sup>3</sup>. Zawartość adsorbentu w stanie równowagi q<sub>r</sub>, po 12 godzinach wstrząsania, dla obu testowanych diatomitów, obliczono ze wzoru (1).

Izotermy adsorpcji fenolu na diatomitach wyznaczono dla temp. 20°C i przy pH 6,0.

### Adsorpcja fenolu w warunkach przepływowych (filtracja)

Filtrację prowadzono w kolumnach laboratoryjnych o średnicy 0,02 m, wypełnionych złożem diatomitowym do wysokości ok. 0,7 m, z przepływem grawitacyjnym z góry do dołu. Masa diatomitów wypełniająca filtr wynosiła 250 g.

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

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

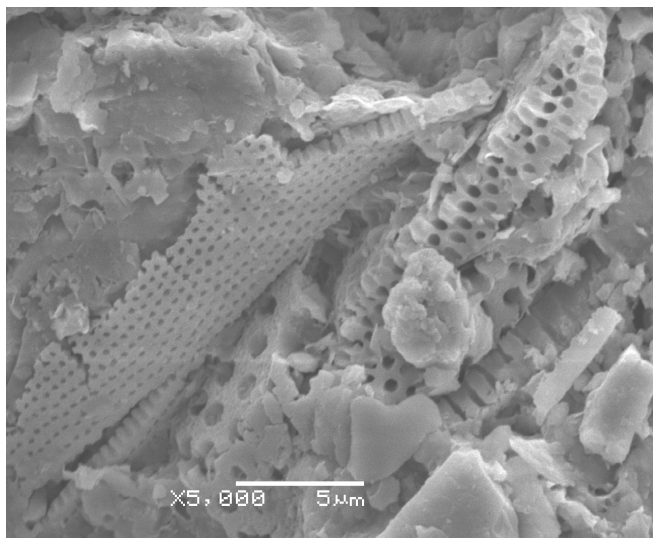
gdzie: P - pojemność sorpcyjna złoża [mg/g], V - objętość uzdatnionej wody [dm<sup>3</sup>], C<sub>0</sub> - stężenie początkowe adsorbentu [mg/dm<sup>3</sup>], C<sub>k</sub> - stężenie fenolu w wycieku [mg/dm<sup>3</sup>], m - masa złoża [g].

Optymalną prędkość filtracji określono dla obu złoż diatomitowych. Wstępne filtracje przeprowadzono z prędkościami 2, 4, 6, m/h, co odpowiadało czasom kontaktu (t<sub>k</sub>) 9; 4,5 i 3 minuty. Zawartość fenolu w wycieku dla każdej prędkości określano po przepuszczeniu 2 dm<sup>3</sup> adsorptywu.

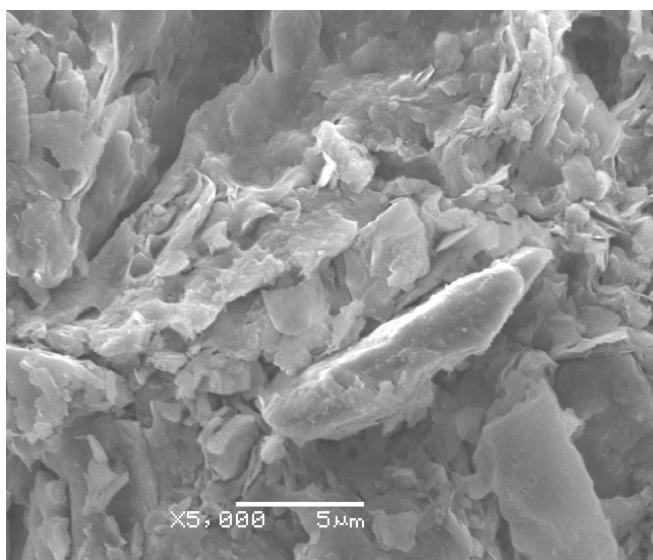
## Wyniki i ich omówienie

### Charakterystyka powierzchni analizowanych diatomitów

W przedstawionych badaniach adsorpcję fenolu z wody przeprowadzono na diatomicie surowym i modyfikowanym (diatomit-Mn). W wyniku modyfikacji powierzchnia diatomitu została zaimpregnowana tlenkami manganu (MnO<sub>2</sub>). Modyfikacja powierzchni ciał stałych zmienia w sposób kontrolowany właściwości ich warstw przypowierzchniowych, celem modyfikacji było polepszenia właściwości sorpcyjnych minerału [14].



Rys. 1. Diatomit surowy  
Fig. 1. Raw diatomite



Rys. 2. Diatomit - Mn  
Fig. 2. Diatomite - Mn

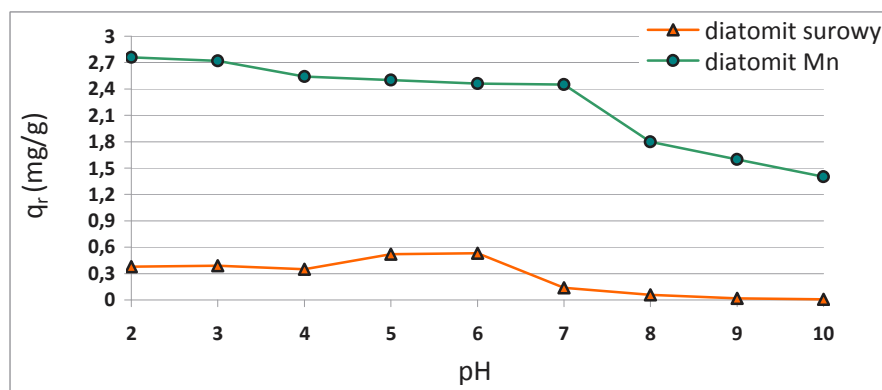
Powierzchnię właściwą diatomitu surowego i diatomitu-Mn określono metodą BET dla adsorpcji  $N_2$  w temp.  $20^\circ C$  w atmosferze ciekłego azotu. Powierzchnia właściwa diatomitu surowego wyniosła  $S_R = 20 \text{ m}^2/\text{g}$ , zaś po modyfikacji wzrosła prawie dwukrotnie do wartości  $S_{Mn} = 36 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Modyfikacja, oprócz wzrostu powierzchni właściwej, spowodowała zmianę struktury powierzchni diatomitu. Wyraźnie to widać na zdjęciach, wykonanych mikroskopem skaningowym w powiększeniu 5000x (rys. rys. 1 i 2). Porowata, siatkowata, z wyraźnymi kanalikami powierzchnia diatomitu surowego pokryta została związkami manganu w formie nieregularnych wąskich płytek.

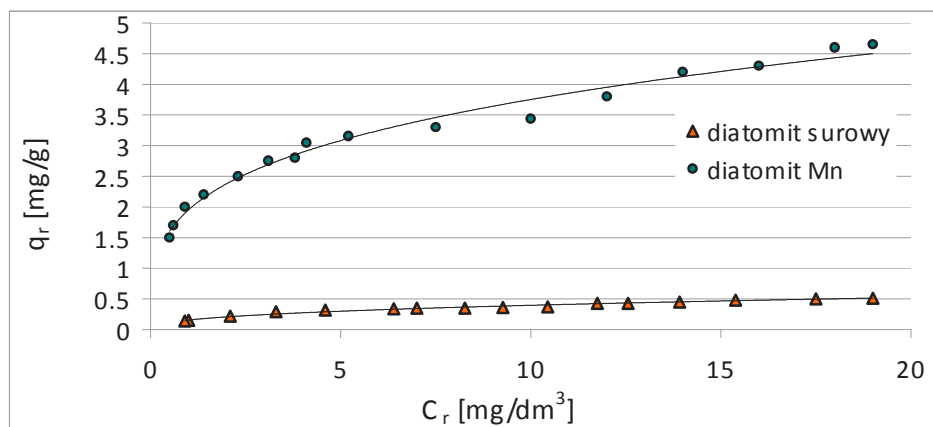
### Wpływ pH

Wpływ odczynu roztworu na adsorpcję fenolu przedstawiono na rysunku 3. Dla diatomitu-Mn adsorpcja nieznacznie wzrastała wraz ze zmniejszeniem pH i malała wraz ze wzrostem pH roztworu. Dla diatomitu surowego utrzymywała się na podobnym poziomie od 2 do 6 pH i również malała przy odczynie zasadowym.

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. W przypadku bardzo silnej adsorpcji jonów potencjałotwórczych na powierzchni ciała stałego (szczególnie dotyczy to tlenków) może się zdarzyć, że ładunek elektryczny warstwy adsorpcyjnej zmieni swój znak. Oznacza to, że powierzchnia ciała stałego, z którą warstwa adsorpcyjna jest ściśle związana, również zmieni znak. W związku z tym, w zależności od pH roztworu, w którym znajduje się adsorbent, będzie on przyjmował dodatni lub ujemny ładunek elektryczny powierzchni [20]. Modyfikacja powierzchni diatomitu tlenkami manganowymi sprzyja (w środowisku kwaśnym) przyłączeniu się jonu  $H^+$  do powierzchni diatomitu i przyczynia do utworzenia dodatniego ładunku na granicy faz diatomit Mn - woda, zwiększając adsorpcję związków fenolu.



Rys. 3. Wpływ pH na adsorpcję fenolu  
Fig. 3. Effect of pH on adsorption of phenol



Rys. 4. Izotermy adsorpcji fenolu na diatomitach (pH = 6, temp. 20°C)

Fig. 4. Adsorption isotherms of phenol onto diatomites (pH = 6, temp. 20°C)

Dla testowanych diatomitów wzrost pojemności adsorpcyjnej dla pH poniżej 7 nie był na tyle znaczący, aby wprowadzać korektę odczynu wody. Dalsze badania prowadzono przy pH = 6.

#### Izotermy adsorpcji

Izotermy adsorpcji fenolu dla testowanych diatomitów przedstawia rysunek 4. Przebieg izoterm (wyznaczonych w warunkach statycznych) wskazuje, że dla diatomitu modyfikowanego (przy  $C_0 = 20 \text{ mg/dm}^3$ ) maksymalna pojemność adsorpcyjna wyniosła  $P = 4,65 \text{ mg/g}$  i była prawie 10-krotnie większa niż dla diatomitu surowego.

Adsorpcyjne właściwości diatomitów opisano, korzystając z modelu Freundlicha, który w formie wykładniczej ma postać [21]:

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

gdzie:  $y$  - ilość substancji zaadsorbowanej [mg],  $m$  - masa adsorbenta [g],  $C$  - stężenie równowagowe [ $\text{mg/dm}^3$ ],  $K$ ,  $n$  - stałe izotermu.

Stale izoterm i stopień dopasowania zamieszczone są w tabeli 1.

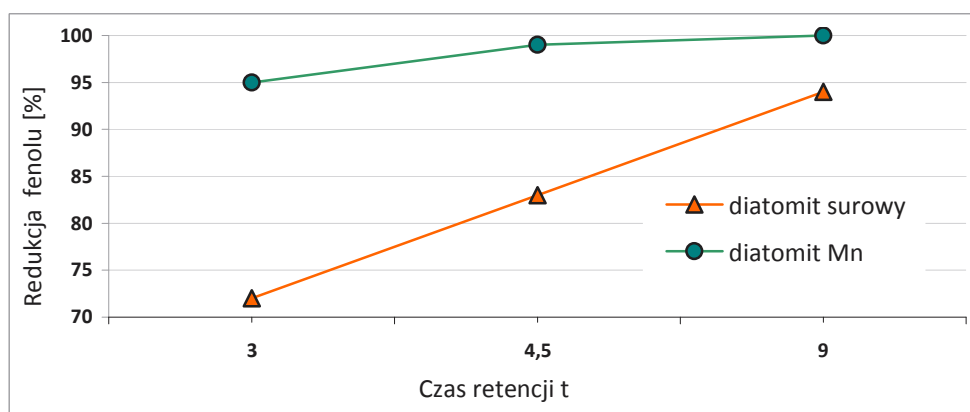
Współczynnik determinacji  $R^2$  dla obu diatomitów był duży, a wartości stałych  $n$  i  $K$  potwierdzają wyraźnie, że adsorpcja fenolu przez diatomit - Mn jest lepsza i przy jego użyciu można uzyskiwać dużo większe pojemności adsorpcyjne.

Tabela 1. Parametry izoterm Freundlicha dla adsorpcji fenolu na diatomitach  
Table 1. Parameters of Freundlich isotherms on adsorption of phenol onto diatomites

Adsorbent	Parametr		
	K	n	$R^2$
Diatomit surowy	0,16	2,48	0,977
Diatomit - Mn	1,95	3,53	0,986

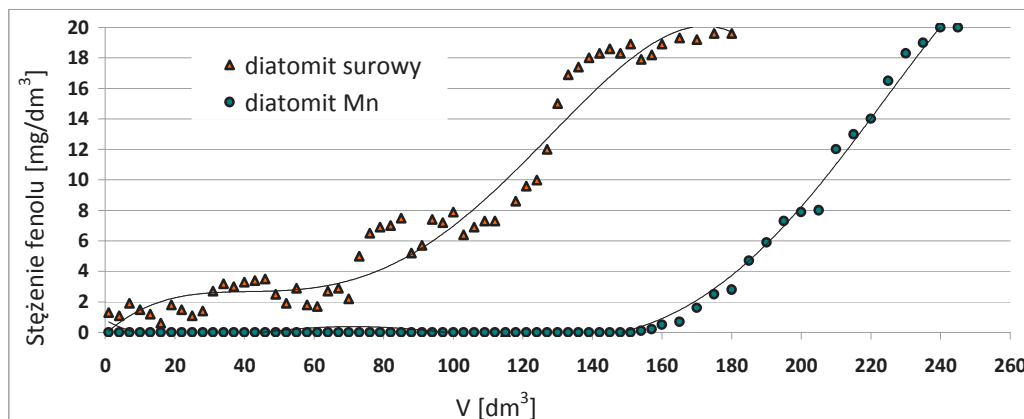
#### Dynamika adsorpcji fenolu na diatomitach

Zależność czasu retencji (kontaktu)  $t$  od ilości zaadsorbowanego fenolu w początkowej fazie filtracji przedstawiono na rysunku 5. Największe usunięcie, tj. 100% dla diatomitu Mn i 94% dla surowego, uzyskano przy czasie kontaktu  $t_k = 9 \text{ min}$ , dlatego jako optymalną prędkość filtracji przyjęto w dalszych badaniach  $v = 2 \text{ m/h}$ .



Rys. 5. Wpływ czasu retencji na stopień usuwania fenolu

Fig. 5. Effect of retention time on removal of phenol



Rys. 6. Izoplany usuwania fenolu na złożach diatomitowych,  $C_0 = 20 \text{ mg/dm}^3$   
 Fig. 6. Isoplans of phenol removing onto diatomite beds,  $C_0 = 20 \text{ mg/dm}^3$

Przebieg filtracji do punktu wyczerpania złóż obrazuje rysunek 6. Adsorpcja fenolu na testowanych złożach diatomitowych była zróżnicowana. Słabo usuwany był fenol na w kolumnie filtracyjnej z diatomitem surowym. Czas filtracji był krótki i tylko w początkowej fazie uzyskano małe stężenia fenolu w wycieku (ok.  $2 \text{ mg/dm}^3$ ). Pojemność adsorpcyjna w punkcie przebicia złoża (przyjętego po przefiltrowaniu  $70 \text{ dm}^3$  roztworu) wyniosła  $P_s = 5,1 \text{ mg/g}$ . Dużo efektywniej pracowało złożo z diatomitu modyfikowanego. Cykl filtracyjny trwał znacznie dłużej, a związki fenolu w początkowej fazie pracy kolumny usuwane były w całości. W punkcie przebicia złoża, przyjętego po przefiltrowaniu 158 litrów adsorbentu, uzyskano pojemność adsorpcyjną  $P_{Mn} = 12,6 \text{ mg/g}$ .

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 [13].

## Podsumowanie

Przeprowadzony proces adsorpcji na diatomitach karpaccich pokazał, że lepszą przydatnością do usuwania fenolu z wody miały diatomity modyfikowane. Modyfikacja powierzchni związkami manganu w znaczący sposób przyczyniła się do polepszenia właściwości adsorpcyjnych minerału. Prawie dwukrotnie zwiększyła się powierzchnia właściwa diatomitu, a pokrycie powierzchni tlenkami manganu sprzyjało tworzeniu dodatniego ładunku na granicy faz diatomit-woda.

Na stopień redukcji fenolu miał wpływ odczyn roztworu. Najkorzystniejszy dla obu diatomitów był odczyn poniżej pH 7. Dla diatomitu-Mn adsorpcja była skuteczniejsza wraz ze wzrostem kwasowości roztworu.

Równowagę adsorpcyjną analizowano, korzystając z modelu Freundlicha, którego dopasowanie do warunków eksperymentalnych, w odniesieniu do diatomitu - Mn, było bardzo dobre, a uzyskane stałe  $K$  i  $n$  porównywalne z wieloma innymi adsorbentami (bentonit, węgle aktywne i inne [22, 23].

Usuwanie fenolu w warunkach dynamicznych, w procesie filtracji na złożu D-Mn z czasem kontaktu  $t = 9 \text{ min}$ , okazało się bardzo skuteczne. Pojemność adsorpcyjna w punkcie przebicia złoża wyniosła  $P_{Mn} = 12,6 \text{ mg/g}$ . Badania wykazały, że diatomit D-Mn o granulacji  $0,5 \div 1,0 \text{ mm}$ , zastosowany jako złożo adsorpcyjne, bardzo skutecznie (praktycznie całkowicie) usuwał fenol i mógłby być przydatny do oczyszczania wody lub ścieków zawierających związki fenolu.

## Literatura

- [1] Dojlido J.R.: Chemia wód powierzchniowych. Wyd. Ekonomia i Środowisko, Białystok 1995.
- [2] Mc Murry J.: Chemia organiczna. WN PWN, Warszawa 2000.
- [3] Bartkiewicz B.: Ścieki przemysłowe. Oficyna Wyd. Polit. Warszawskiej, Warszawa 2000.
- [4] Szerliński Z.: Chemia w ochronie i inżynierii środowiska. Oficyna Wyd. Polit. Warszawskiej, Warszawa 2002.
- [5] Szymański K.: Wpływ odcieków wysypiskowych na wody podziemne. ZN AGH, Sozologia i Sozotechnika, 1991, **31**, 171-184.
- [6] Anielak A.M.: Chemiczne i fizykochemiczne oczyszczanie ścieków. WN PWN, Warszawa 2000.
- [7] Kaleta J.: Proces sorpcji w usuwaniu wybranych zanieczyszczeń organicznych z roztworów wodnych. Zesz. Nauk. P.Rz., Budow. Inż. Środow., 2007, **4**(241), 17-31.
- [8] Świdzka-Bróż M.: Mikrozanieczyszczenia w środowisku wodnym. Wyd. Polit. Wrocław., Wrocław 1993.
- [9] Kaleta J.: Proces koagulacji w usuwaniu wybranych zanieczyszczeń organicznych z roztworów wodnych. Zesz. Nauk. P.Rz. Budow. Inż. Środow., 2007, **42**(240), 41-52.
- [10] Gomółka E.S.: Chemia wód i powietrza. Wyd. Polit. Wrocław., Wrocław 1997.
- [11] Liu Q-S., Zheng T., Wang P., Jiang J.P. i Li N.: Adsorption isotherm, kinetic and mechanism studies of some substituted phenols on activated carbon fibers. Chem. Eng. J., 2010, **157**(2-3), 348-356.
- [12] Mohd Din A.T., Hameed B.H. i Ahmad A.L.: Batch adsorption of phenol onto physiochemical-activated coconut shell. J. Hazard. Mater., 2009, **161**(2-3), 1522-1529.
- [13] An F., Gao B. i Feng X.: Adsorption mechanism and property of novel composite material PMAA/SiO<sub>2</sub> towards phenol. Chem. Eng. J., 2009, **153**(1-3), 108-113.
- [14] Khraisheh M.A.M., Al-Degs Y.S. i Mcminn W.A.M.: Remediation of wastewater containing heavy metals using raw and modified diatomite. Chem. Eng. J., 2004, **99**, 177-184.
- [15] Subramanyam B. i Das A.: Study of the adsorption of phenol by two soils based on kinetic and isotherm modeling analyses. Desalination, 2009, **249**(3), 914-921.

- [16] Wyroby diatomitowe, Specjalistyczne Przedsiębiorstwo Górnicze „Górtech” Sp. z o.o., Kraków, 2004.
- [17] Thirunavukkarasu O.S., Viraraghavan T. i Subramanian K.S.: *Arsenic removal from drinking water using iron-coated sand*. Water, Air and Soil Pollut., 2003, **142**, 95-111.
- [18] Leszczyńska M.: Proces adsorpcji we współczesnych technologiach uzdatniania wody. VII Międzynarodowa Konferencja Naukowo-Techniczna, Zaopatrzenie w wodę, jakość i ochrona wód. PZITS, Poznań 2006, 607-620.
- [19] Paderewski M.L.: Procesy adsorpcyjne w inżynierii chemicznej. WNT, Warszawa 1999.
- [20] Janusz W.: *The electrical double layer parameters for the group 4 metal oxide/electrolyte system*. Adsorpt. Sci. Technol., 2000, **18**(2), 117-134.
- [21] Kowal A.L. i Świdorska-Bróz M.: Oczyszczanie wody, podstawy teoretyczne i technologiczne. Procesy i urządzenia, WN PWN, Warszawa 2007.
- [22] Banat F.A., Al-Bashir B., Al-Asheh S. i Hayajneh O.: *Adsorption of phenol by bentonite*. Environ. Pollut., 2000, **107**(3), 391-398.
- [23] Dursun G., Handan Çiçek H. i Dursun A.Y.: *Adsorption of phenol from aqueous solution by using carbonised beet pulp*. J. Hazard. Mater., 2005, **125**(1-3), 175-182.