

Mariusz DUDZIAK¹, Sebastian WERLE²

¹ Politechnika Śląska w Gliwicach, Instytut Inżynierii Wody i Ścieków
ul. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice
e-mail: mariusz.dudziak@polsl.pl

² Politechnika Śląska w Gliwicach, Instytut Techniki Ciepłej
ul. Konarskiego 22, 44-100 Gliwice
e-mail: sebastian.werle@polsl.pl

Sorpcja fenolu z roztworów wodnych na konwencjonalnych i niekonwencjonalnych sorbentach

Badania własne przedstawione w niniejszej pracy dotyczą procesu sorpcji fenolu z wody na wysuszonych osadach ściekowych i na stałych produktach ubocznych powstających podczas procesu ich zgazowania (popiół). Zgazowanie jest obiecującą metodą termicznego zagospodarowania palnych substancji organicznych, niemniej jednak wciąż nierozwiązanym problemem jest sposób zagospodarowania powstających stałych produktów odpadowych. W ramach badań statyki procesu określono zarówno zdolność sorpcyjną, jak i czas osiągnięcia stanu równowagi fenolu na badanych materiałach sorpcyjnych. Badano także wpływ początkowego stężenia fenolu na jego pojemność sorpcyjną. Do matematycznego opisu sorpcji wykorzystano równania Langmuira oraz Freundlicha. Zakres pracy obejmował również ocenę zjawiska uwalniania z materiałów adsorpcyjnych pierwotnych substancji nieorganicznych i organicznych wraz z wyznaczeniem efektu toksycznego roztworu, stosując metody pośrednie. W podsumowaniu pracy, bazując na rezultatach wyników badań eksperymentalnych oraz różnych źródłach literaturowych, porównano pojemność sorpcyjną fenolu na konwencjonalnych i niekonwencjonalnych sorbentach.

Słowa kluczowe: fenol, wysuszony osad ściekowy, popiół, sorpcja, izotermy adsorpcji

Wstęp

Zastosowanie metod adsorpcyjnych w technologiach oczyszczania ścieków pozwala na osiągnięcie wysokich poziomów czystości strumieni odprowadzanych do środowiska naturalnego. Jest to szczególnie istotne w związku z identyfikacją w ściekach różnych toksycznych i niebezpiecznych substancji organicznych i nieorganicznych [1-7]. Problem ten dotyczy zarówno ścieków komunalnych po mechaniczno-biologicznym oczyszczaniu [1-4], jak i ścieków przemysłowych [5-7]. W tym zakresie stosowane są najczęściej węgle aktywne [7, 8], chociaż obecnie poszukiwane są też nowe możliwości, w tym np. stosowanie jako adsorbentów odpadów o odpowiedniej charakterystyce fizykochemicznej [5, 7-10].

Ciągle aktualny problem z utylizacją osadów ściekowych jest przyczyną podejmowania badań nad możliwością wykorzystania ich jako niekonwencjonalnych adsorbentów [7, 11-13]. Osady ściekowe rozważane są również jako surowiec

w produkcji nowych adsorbentów [14]. Jest to uzasadnione z uwagi na fakt, że istnieje podobieństwo podstawowego składu elementarnego osadów ściekowych do surowców stosowanych w produkcji adsorbentów węglowych, tj. drewna, torfu, węgla brunatnego, węgla kamiennego i antracytu [12, 14].

W literaturze przedmiotowej problematyka adsorpcji fenolu i jego pochodnych na węglach aktywnych [12, 15-18] jest bardzo często rozważana w związku z powszechnym zastosowaniem tej metody do eliminacji związków biologicznie czynnych. Zwyczajowo do opisu adsorpcji wykorzystuje się analizę czynników kinetycznych, statycznych oraz dynamikę procesu [18]. Efektywność procesu adsorpcji zależy od wielu czynników [12, 15-18]. Do czynników tych zalicza się właściwości adsorbentu, w tym strukturę porowatą, charakter chemiczny powierzchni, a także właściwości związku, takie jak: rozpuszczalność, wymiary cząsteczki, rodzaj i miejsce przyłączenia podstawnika czy właściwości roztworu (np. pH, temperatura, siła jonowa).

Badania własne przedstawione w niniejszej pracy dotyczą procesu sorpcji fenolu z wody na wysuszonych osadach ściekowych i na stałych produktach ubocznych powstających podczas procesu ich zgazowania (popiół). Zgazowanie jest obiecującą metodą termicznego zagospodarowania palnych substancji organicznych, niemniej jednak wciąż nierozwiązanym problemem jest sposób zagospodarowania powstających stałych produktów odpadowych. W ramach badań statyki procesu określono pojemność sorpcyjną oraz czas osiągnięcia stanu równowagi fenolu na badanych materiałach sorpcyjnych. Badano również wpływ początkowego stężenia fenolu na efektywność procesu sorpcji. Do matematycznego opisu równowagi sorpcji zastosowano równania Langmuira oraz Freundlicha. Zakres pracy obejmował także ocenę zjawiska uwalniania pierwotnych substancji nieorganicznych i organicznych z badanych materiałów sorpcyjnych wraz z wyznaczeniem efektu toksycznego roztworu, stosując metody pośrednie. Badania te prowadzone były bez dodatku fenolu do roztworu wodnego. W ramach pracy porównano także efektywność sorpcji fenolu na sorbentach konwencjonalnych i niekonwencjonalnych, bazując na różnych źródłach literaturowych.

1. Materiały i metody

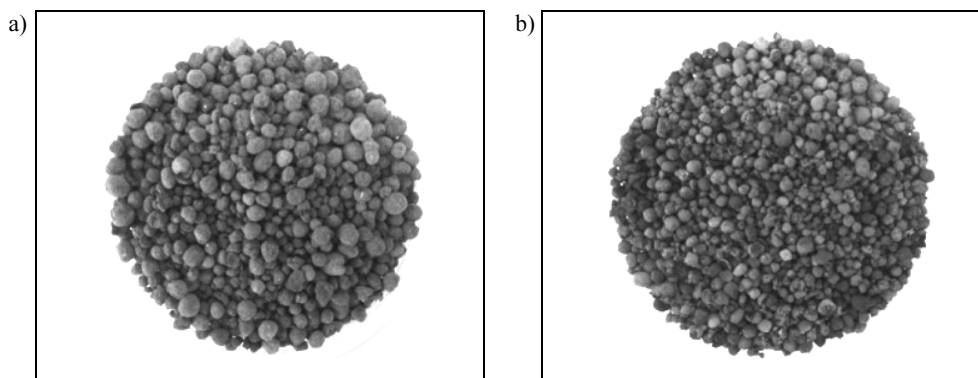
1.1. Sorbenty

W badaniach użyto wysuszonych osadów ściekowych oraz popiołu powstającego podczas procesu ich zgazowania. Wysuszony osad ściekowy pochodził z oczyszczalni ścieków pracującej w układzie mechaniczno-biologicznym, zlokalizowanej w zachodniej Polsce.

Powstające w oczyszczalni ścieków osady poddawane są procesowi fermentacji, a następnie po odwodnieniu są suszone w suszarce cylindrycznej na półkach podgrzanych do 260°C. Powstały osad ma formę granulatu (rys. 1a).

Osady poddawano procesowi zgazowania w reaktorze ze złożem stałym przy użyciu powietrza jako czynnika zgazowującego o temperaturze w zakresie od 298 do

523 K oraz stosując ilość czynnika odpowiadającą stosunkowi nadmiaru powietrza (λ) od 0,12 do 0,27. Badania te były elementem szerszego programu badawczego dotyczącego określenia wpływu parametrów zgazowania na parametry gazu procesowego, w szczególności na jego skład oraz wartość opałową, co omówiono np. w pracach [19, 20]. Spośród ubocznych produktów stałych procesu zgazowania osadu ściekowego powstawał głównie popiół oraz spiek. Do badań prezentowanych w niniejszej pracy wybrano popiół (rys. 1b), powstający podczas zgazowania osadów ściekowych w stałych warunkach procesowych (temperatura czynnika zgazowującego 298 K, stosunek nadmiaru powietrza λ 0,18).



Rys. 1. Próbkki wysuszonych osadów ściekowych (a) i popiołów (b)

Fig. 1. Samples of dried sewage sludge (a) and ash (b)

W tabeli 1 przedstawiono stopień zanieczyszczenia substancjami organicznymi i nieorganicznymi zarówno wysuszonych osadów ściekowych, jak i popiołów powstających podczas ich zgazowania. We wcześniejszych badaniach własnych, zaprezentowanych m.in. w pracy [21], wykazano, że wysuszone osady ściekowe są zanieczyszczone zarówno przez toksyczne i niebezpieczne substancje organiczne (głównie wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne), jak i substancje nieorganiczne (zidentyfikowano m.in. dziewięć różnych metali ciężkich). Z kolei w produktach stałych powstających podczas ich zgazowania (popiół, spiek) nie zidentyfikowano żadnych substancji organicznych, które występowały pierwotnie w osadzie ściekowym. Produkty stałe zanieczyszczone były głównie przez substancje nieorganiczne, w tym metale ciężkie.

Informacje te są istotne z punktu oceny zagrożenia, jakie może wynikać z praktycznego zastosowania niekonwencjonalnych sorbentów dotyczącego zjawiska uwalniania tych zanieczyszczeń w trakcie procesu.

Materiały sorpcyjne przed procesem sorpcji płukano wodą zdejonizowaną, suszono w temperaturze 60°C oraz rozdrabniano zgodnie z procedurą przedstawioną w pracy [11]. Jest to zwyczajowe postępowanie dotyczące przygotowania sorbentu do tego rodzaju badań.

Tabela 1. Stężenie związków organicznych i nieorganicznych w osadach ściekowych i popiołach [21]

Table 1. Concentration of organic and inorganic compounds in sewage sludge and ash [21]

Grupa związków organicznych	Stężenie, µg/kg suchej masy	
	Osad ściekowy	Popiół
Suma WWA ¹	2433,40	n.o.
Suma pestycydów ²	18,85	n.o.
Suma PCB ³	66,86	n.o.
Metale ciężkie	Stężenie, mg/kg suchej masy	
Zn	920,90	2727,00
Cu	495,30	1224,00
Pb	119,30	183,00
Ni	103,67	294,00
Cr	180,53	456,00
Cd	6,47	12,30
As	4,19	7,25
Hg	0,99	0,00
Se	9,84	0,01
Suma	1841,19	4903,56

¹ fenantren, antracen, benzo(a)fluoranten, piren, chryzen, benzo(b)fluoranten, dibenzo(a,h)antracen, benzo(g,h,i)perylen, indeno(1,2,3-cd)piren; ²heptachlor, aldrin, endrin; ³2,2',5,5'-PCB, 2,2',4,5,5'-PCB, 2,2',4,4',5,5'-PCB; n.o. - nie oznaczono

1.2. Adsorbat

Adsorbentem użytym w badaniach był fenol. Wzorzec związku pochodził z firmy Merck (Warszawa, Polska). Roztwór fenolu przygotowywano przez rozpuszczenie wzorca związku bezpośrednio w wodzie zdejonizowanej. Badania prowadzono przy pH 7,0. Odczyn pH korygowano za pomocą 0,1 mol/dm³ roztworu HCl lub 0,2 mol/dm³ roztworu NaOH. Stężenie fenolu oznaczano metodą spektrometryczną z 4-aminoantypiryną przy długości fali 454 nm.

1.3. Badania procesu sorpcji

Badania procesu sorpcji przeprowadzono w warunkach statycznych w kolbach stożkowych. Do roztworu sorbatu ($V = 100 \text{ cm}^3$) o stężeniu początkowym od 60 do 90 mg/dm³ (C_0) dodawano materiał sorpcyjny (200 mg/dm³). Proces prowadzony był w stałej temperaturze (20°C). Próbki wytrząsano przez 1 godzinę na wytrząsarce firmy Labor System (Wrocław, Polska) ruchem kołowym z prędkością 300 obr/min. Przed oznaczeniami próbki sączono przez sączek membranowy o wielkości porów 0,22 µm firmy Merck (Warszawa, Polska) celem usunięcia materiału sorpcyjnego.

Uzyskane wyniki badań zostały wyrażone jako masa zaadsorbowanego fenolu przez masę jednostkową sorbentu (mg/g) w odpowiednio w wybranym czasie pro-

cesu (q_t) i w stanie równowagi sorpcyjnej (q_{eq}), przyjmując jako C_t stężenie fenolu w roztworze w badanym czasie, a C_{eq} jako stężenie równowagowe. Z kolei intensywność procesu sorpcji fenolu obliczono według wzoru:

$$\text{Adsorpcja (\%)} = 100 \cdot (C_0 - C_t) / C_0 \quad (1)$$

Dane równowagowe mogą być analizowane przy użyciu powszechnie znanych modeli izoterm adsorpcji, które stanowią podstawę do projektowania systemów oczyszczania. Najczęściej stosowanym w tym zakresie równaniem jest izoterma Langmuira, w której zakłada się, że adsorbat może tworzyć na powierzchni adsorbentu tzw. monowarstwę, opisaną poniższą zależnością:

$$q_{eq} = \frac{q_{max} \cdot K \cdot C_{eq}}{1 + K \cdot C_{eq}} \quad (2)$$

gdzie K to stała równowagi adsorpcji (mg/dm^3), a q_{max} to maksymalna ilość adsorbentu podzielona przez jednostkową masę adsorbentu (w rozpatrywanym przykładzie - osadu ściekowego lub popiołu), potrzebna do utworzenia na powierzchni tzw. monowarstwy (mg/g). Zarówno wartość q_{max} , jak i K może być wyznaczona z liniowej zależności $1/q_{eq}$ w funkcji $1/C_{eq}$:

$$\frac{1}{q_{eq}} = \frac{1}{q_{max} \cdot K} \left(\frac{1}{C_{eq}} \right) + \frac{1}{q_{max}} \quad (3)$$

Z kolei model Freundlicha to rodzaj empirycznej izotermy adsorpcji, która opisuje adsorpcję na powierzchniach heterogenicznych oraz na adsorbentach mikroporowatych:

$$q_{eq} = K_f \cdot C_{eq}^n \quad (4)$$

gdzie K_f i n to stałe izotermy Freundlicha, opisujące odpowiednio względną intensywność, jak też zdolność do adsorpcji. Równanie Freundlicha można przekształcić do postaci liniowej poprzez logarytmowanie w celu wyznaczenia stałych adsorpcji:

$$\log q_{eq} = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_{eq} \quad (5)$$

Oceny dopasowania równań izoterm do danych doświadczalnych dokonano poprzez obliczenie średnich błędów względnych (δ , %):

$$\delta = \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N \left| \frac{q_{exp} - q_{obl}}{q_{exp}} \right| \quad (6)$$

gdzie:

N - liczba punktów pomiarowych,

q_{exp} - zmierzona pojemność sorpcyjna danego sorbentu,

q_{obl} - pojemność sorpcyjna danego sorbentu oszacowana z równania izotermy.

1.4. Ocena zjawiska uwalniania z materiałów sorpcyjnych substancji nieorganicznych i organicznych wraz z wyznaczeniem efektu toksycznego roztworu

Zakres badań obejmował również ocenę zjawiska uwalniania z badanych materiałów sorpcyjnych pierwotnych substancji nieorganicznych i organicznych wraz z wyznaczeniem efektu toksycznego roztworu. Badania te prowadzone były bez dodatku fenolu do roztworu wodnego. Pomiaru zawartości substancji nieorganicznych i organicznych dokonano metodami pośrednimi poprzez oznaczenie odpowiednio przewodności właściwej oraz ogólnego węgla organicznego (OWO). Do pomiarów przewodności właściwej stosowano laboratoryjny miernik wieloparametrowy inoLab[®] 740 wyprodukowany przez firmę WTW (Wrocław, Polska). Miernik ten umożliwiał także pomiar parametrów ogólnych roztworów, tj. pH i temperatury. Stężenie ogólne węgla organicznego określono analizatorem HiPerTOC firmy Thermo Elektron (Gliwice, Polska). Z kolei efekt toksyczny roztworu oceniono na podstawie inhibicji bioluminescencji bakterii morskich *Allivibrio fischeri*. Ekspozycja bakterii na działanie substancji toksycznych prowadzi do zmian w procesach metabolicznych, co równocześnie powoduje zmiany natężenia światła emitowanego przez mikroorganizmy. Badania przeprowadzono z użyciem systemu MicrotoxOmni w analizatorze Microtox model 500, wykorzystując komercyjny test enzymatyczny Microtox[®] firmy Tigret sp. z o.o. (Warszawa, Polska). Analizator pełni funkcję zarówno inkubatora, jak i fotometru. Zasada oznaczenia polegała na dodaniu do próbki roztworu zawiesiny zrehydratowanych bakterii. Po 5 i 15 minutach ekspozycji zmierzono procent inhibicji bioluminescencji względem próby kontrolnej (2% NaCl).

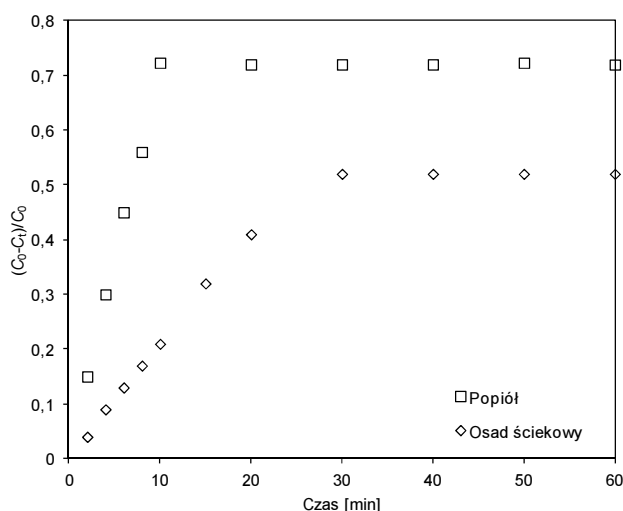
Wybór metod pośrednich wynikał z faktu, że zarówno w przypadku wysuszonego osadu ściekowego, jak i popiołu powstającego podczas jego zgazowania mamy do czynienia z bardzo złożoną matrycą zawierającą różne toksyczne i niebezpieczne substancje organiczne i nieorganiczne. Kompletna ich identyfikacja wymagałaby przeprowadzenia kosztownej i czasochłonnej wielokierunkowej analizy chemicznej.

2. Wyniki badań i dyskusja

2.1. Efektywność oraz czas ustalania się równowagi sorpcji fenolu

Na rysunku 2 przedstawiono efektywność sorpcji fenolu na osadzie ściekowym i popiele powstającym podczas jego zgazowania w funkcji czasu. Stwierdzono, że efektywność sorpcji fenolu była większa w przypadku popiołu niż dla osadu ściekowego. Dla przykładu, po 10 min kontaktu w przypadku popiołu zaadsorbo-

wało się ok. 72% fenolu ($q_{10} = 22 \text{ mg/g}$), a na osadzie ściekowym jedynie 21% ($q_{10} = 6 \text{ mg/g}$).



Rys. 2. Czas ustalenia się równowagi sorpcji fenolu na osadzie ściekowym i popiole ($C_0 = 60 \text{ mg/dm}^3$)

Fig. 2. Setting up time of the phenol sorption equilibrium on the sewage sludge and ash ($C_0 = 60 \text{ mg/dm}^3$)

Istotnym parametrem, który należy brać pod uwagę przy ocenie sorbentu, jest czas osiągnięcia stanu równowagi. Czas ustalenia się równowagi sorpcji fenolu również zależał od zastosowanego materiału sorpcyjnego. Parametr ten wynosił 10 min dla popiołu i 30 min dla wysuszonego osadu ściekowego. Dalsze zwiększanie czasu kontaktu do 60 min nie miało wpływu na efektywność sorpcji fenolu w obu badanych przypadkach.

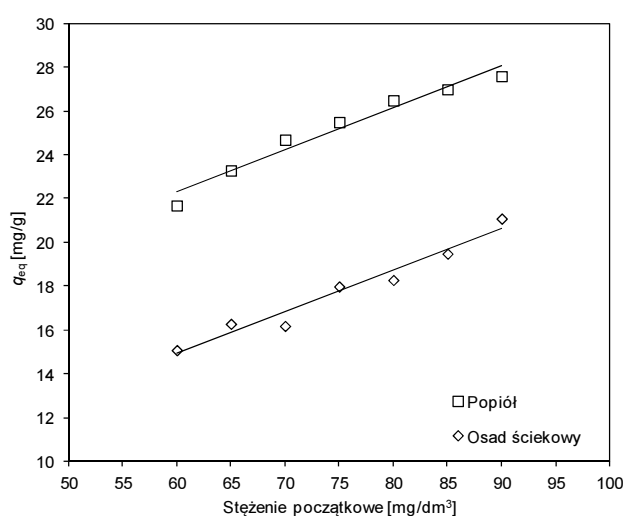
Wyraźnie wolniej proces sorpcji zachodził na wysuszonym osadzie ściekowym niż na popiole. Jest to prawdopodobnie spowodowane różnicą w wartościach powierzchni właściwej pomiędzy badanymi materiałami sorpcyjnymi. Według informacji literaturowych, powierzchnia właściwa wysuszonego osadu ściekowego wynosi ok. $45 \text{ m}^2/\text{g}$ [22], a popiołu ok. $124 \text{ m}^2/\text{g}$ [23]. Oczywiście, wartości te są o wiele niższe od obserwowanych w przypadku węgla aktywnych [24]. Należy również zaznaczyć, że powierzchnia właściwa popiołu w dużym stopniu zależy od warunków obróbki termicznej osadu ściekowego. W pracy [23] wykazano, że powierzchnia właściwa popiołu powstającego podczas procesu pirolizy osadu ściekowego wzrastała wraz ze wzrostem temperatury procesu. Autorzy pracy badali pirolizę w kontekście otrzymywania adsorbentów, a nie jako proces utylizacji odpadów.

2.2. Wpływ początkowego stężenia fenolu na proces sorpcji

Rysunek 3 przedstawia wpływ początkowego stężenia fenolu na efektywność jego sorpcji na badanych materiałach sorpcyjnych. Stwierdzono, że wraz ze wzrostem

stężenia początkowego fenolu równocześnie wzrastała jego pojemność sorpcyjna. Zjawisko to zaobserwowano zarówno w przypadku procesu sorpcji fenolu na wysuszonym osadzie ściekowym, jak i na popiele.

Według autorów pracy [25], stężenie początkowe substancji sorbowanej jest istotną siłą napędową, decydującą o pokonaniu wszystkich oporów transportu masy. Wzrost sorpcji fenolu wraz ze wzrostem jego stężenia początkowego może również wynikać z większych oddziaływań pomiędzy usuwanym związkiem a materiałem sorpcyjnym. W tym zakresie dodatkowe informacje można uzyskać z analizy wartości np. parametru n (określającego heterogeniczność adsorbentu) w izoterme Freundlicha, co zostanie omówione w kolejnym rozdziale pracy. Z uwagi na to, że każdy materiał sorpcyjny charakteryzuje się skończoną liczbą miejsc aktywnych, nasycenie jego powierzchni nastąpi szybciej przy większym stężeniu fenolu [13].



Rys. 3. Wpływ początkowego stężenia fenolu na proces sorpcji

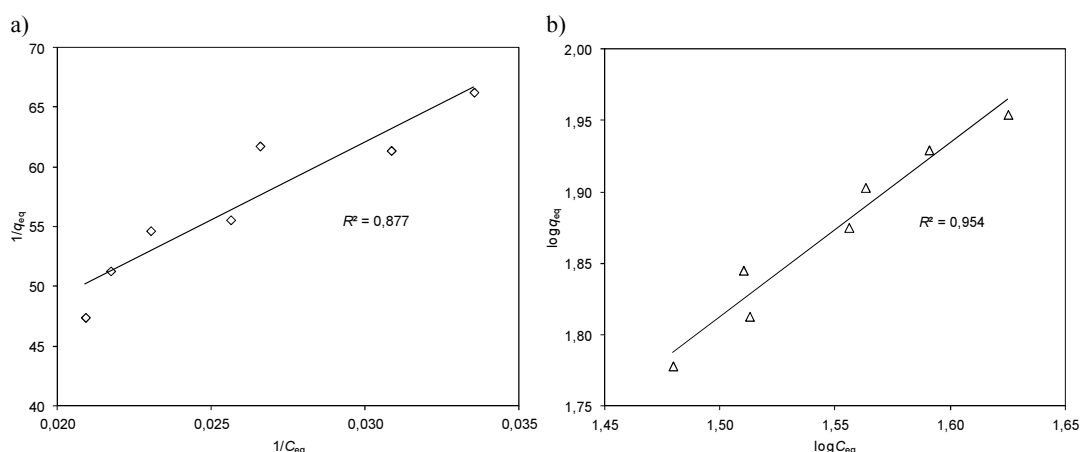
Fig. 3. The effect of the initial phenol concentration on the sorption process

2.3. Izotermy sorpcji

Dla uzyskanych równowagowych wyników badań doświadczalnych procesu sorpcji wykonano izotermy Langmuira i Freundlicha (rys. 4) zgodnie z równaniami przekształconymi do postaci liniowej. Umożliwiło to wyznaczenie wartości stałych współczynników danych izoterm (tab. 2). Dla każdego układu obliczono współczynnik determinacji R^2 oraz wartości średnich błędów względnych aproksymacji δ , przedstawiających jakość dopasowania izoterm sorpcji do danych doświadczalnych.

Uzyskano dobrą jakość dopasowania równowagowych wyników badań eksperymentalnych sorpcji fenolu na popiele do obydwu modeli izoterm sorpcji. Wartości współczynników determinacji R^2 oraz średnich błędów względnych aproksymacji δ były do siebie zbliżone.

Wartość współczynnika K_f w izoterme Freundlicha związana jest z pojemnością sorpcyjną, natomiast wartość stałej n zależy od siły sorpcji. Małe wartości świadczą o słabym wiązaniu adsorbentu z adsorbentem. Dla izotermy Freundlicha najmniejszą wartość K_f uzyskano dla wysuszonego osadu ściekowego. W równaniu izotermy Langmuira parametr q_{max} odpowiada pojemności monowarstwy i maksymalnej potencjalnej pojemności sorpcyjnej, jaka może mieć miejsce przy wzrastającym stężeniu równowagowym. Największą wartość $q_{max} \cdot K$ uzyskano dla popiołu, co potwierdza dużą efektywność tego materiału w procesie sorpcji fenolu z roztworu. Z kolei wysoka wartość parametru K dla tego materiału sorpcyjnego wskazuje na wysokie powinowactwo adsorbentu do adsorbentu i relatywnie dużą pojemność sorpcyjną.



Rys. 4. Liniowa postać izotermy Langmuira (a) i Freundlicha (b) fenolu na osadzie ściekowym

Fig. 4. The linearized Langmuir (a) and Freundlich (b) adsorption isotherm of phenol for sewage sludge

Tabela 2. Parametry Langmuira i Freundlicha adsorpcji fenolu na osadzie ściekowym i popiele
Table 2. Langmuir and Freundlich parameters for phenol adsorption onto sewage sludge and ash

Materiał badawczy	Parametry izotermy Langmuira				Parametry izotermy Freundlicha			
	q_{max} mg/g	K mg/dm ³	R^2	δ %	K_f mg/g	$1/n$	R^2	δ %
Osad ściekowy	0,047	0,015	0,877	14	14,568	0,859	0,954	10
Popiół	0,038	0,086	0,959	12	42,218	0,615	0,970	6

2.4. Porównanie sorpcji fenolu na konwencjonalnych i niekonwencjonalnych sorbentach

W tabeli 3 przedstawiono porównanie maksymalnej pojemności sorpcyjnej monowarstwy fenolu na różnych sorbentach. Na podstawie zamieszczonych infor-

macji można stwierdzić, że efektywność sorpcji fenolu na badanych w pracy sorbentach tylko w przypadku popiołu jest większa niż ta, która została określona dla innych niekonwencjonalnych sorbentów (wytłoczyny z trzciny cukrowej, neutralizowany czerwony szlam, wytłoczyny z oliwek). Największe właściwości sorpcyjne wobec fenolu wykazują komercyjne węgle aktywne oraz węgle otrzymane z surowców odpadowych, np. z pulpy buraczanej czy też łusek ryżu.

Tabela 3. Porównanie maksymalnej pojemności sorpcyjnej monowarstwy fenolu na różnych sorbentach

Table 3. Comparison of the maximum monolayer sorption capacity of phenol onto various sorbents

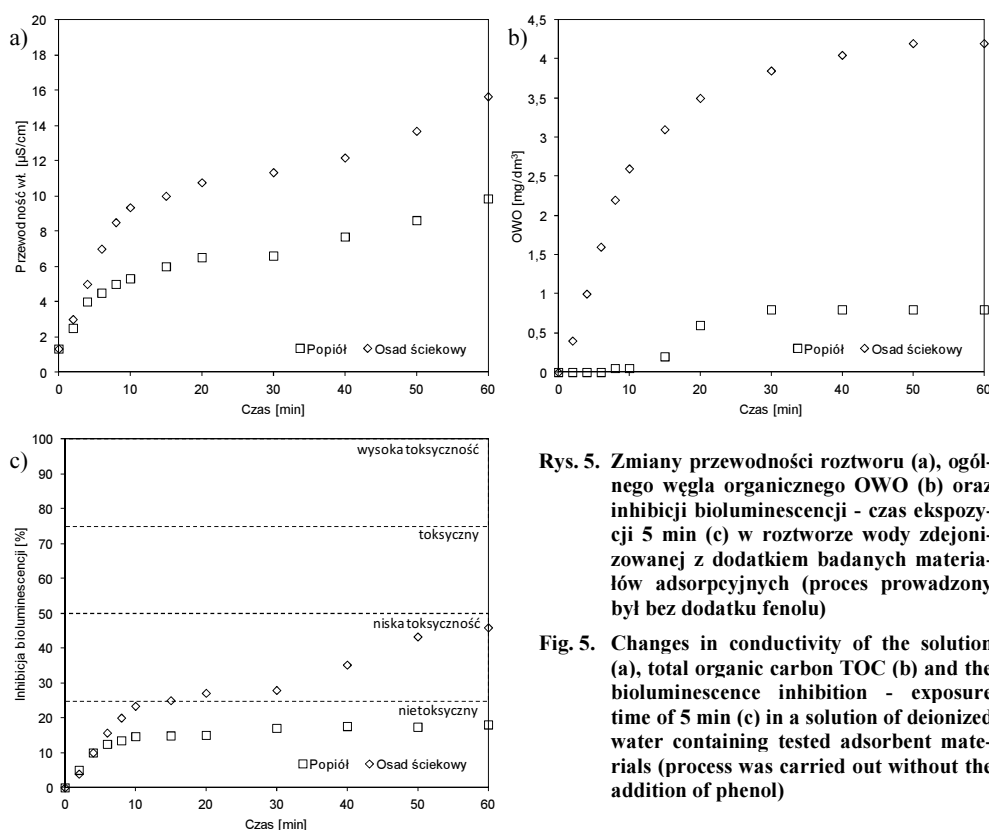
Adsorbent	q mg/g	Literatura
Aktywne włókna węglowe	110,20	[25]
Węgiel otrzymany z pulpy buraczanej	90,61	[26]
Komercyjny węgiel aktywny	49,72	[27]
Węgiel otrzymany z łusek ryżu	22,00	[28]
Modyfikowane chemicznie zielone makroalgi	20,00	[29]
Wytłoczyny z trzciny cukrowej	12,00÷13,00	[30]
Neutralizowany czerwony szlam	5,13	[31]
Wytłoczyny z oliwek	4,00÷5,00	[32]

2.5. Zjawisko uwalniania z badanych materiałów sorpcyjnych pierwotnych substancji nieorganicznych i organicznych - efekt toksyczny roztworu

Badania wykazały, że podczas kontaktu badanych materiałów sorpcyjnych z wodą zdejonizowaną następuje uwalnianie pierwotnych substancji nieorganicznych i organicznych. Dowodzi tego wzrost wartości odpowiednio przewodności właściwej (rys. 5a), jak też ogólnego węgla organicznego (rys. 5b). Intensywność tego zjawiska była większa w przypadku wysuszonego osadu ściekowego niż dla popiołu. W przypadku wysuszonego osadu ściekowego zaobserwowano również wzrost efektu toksycznego roztworu, który został określony na podstawie wartości inhibicji bioluminescencji (rys. 5c). Czas ekspozycji próbki (5 i 15 min) nie miał wpływu na wartość inhibicji bioluminescencji. Według systemu klasyfikacji toksyczności próbek opartego na wielkości obserwowanego efektu wywołanego u wykorzystanych organizmów wskaźnikowych [33, 34], roztwór wody zdejonizowanej po 15-minutowym kontakcie z wysuszonym osadem ściekowym charakteryzował się niską toksycznością. Natomiast w przypadku popiołu roztwór był nietoksyczny.

Uzyskane wyniki badań dotyczące efektu toksycznego roztworów są trudne do interpretacji, ponieważ zarówno wysuszone osady ściekowe, jak i popiół powstający podczas ich zgazowania są zanieczyszczone różnymi toksycznymi i niebezpiecznymi substancjami organicznymi, a także nieorganicznymi. W pewnym stopniu zostały one

zidentyfikowane we wcześniejszych pracach z tego zakresu [21], co przedstawiono w tabeli 1. Pomimo że stężenie np. metali ciężkich (w tym chromu) w popiele było większe niż oznaczone w wysuszonym osadzie ściekowym, to roztwór po kontakcie z tym materiałem był nietoksyczny. Rozpoznanie zjawisk zachodzących podczas kontaktu wody z niekonwencjonalnym sorbentem wymaga dalszych badań. Nie można wykluczyć występowania w tych próbkach również innych rodzajów zanieczyszczeń.



Rys. 5. Zmiany przewodności roztworu (a), ogólnego węgla organicznego OWO (b) oraz inhibicji bioluminescencji - czas ekspozycji 5 min (c) w roztworze wody zdejonizowanej z dodatkiem badanych materiałów adsorbencyjnych (proces prowadzony był bez dodatku fenolu)

Fig. 5. Changes in conductivity of the solution (a), total organic carbon TOC (b) and the bioluminescence inhibition - exposure time of 5 min (c) in a solution of deionized water containing tested adsorbent materials (process was carried out without the addition of phenol)

Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań i analizy otrzymanych wyników można sformułować następujące wnioski:

1. Pojemność sorpcyjna fenolu jest wyższa na popiele powstającym podczas zgazowania niż na wysuszonym osadzie ściekowym poddawanym obróbce termicznej. Czas ustalania się równowagi również zależy od badanego materiału sorpcyjnego. Parametr ten wynosi 10 min dla popiołu i 30 min dla wysuszonego osadu ściekowego. Z kolei, wraz ze wzrostem początkowego stężenia fenolu w roztworze obserwuje się wzrost wartości jego pojemności sorpcyjnej.

2. Jakość dopasowania teoretycznej izotermy adsorpcji (Langmuira, Freundlicha) do danych doświadczalnych w badanym zakresie stężeń fenolu (od 60 do 90 mg/dm³) zależy od badanego materiału sorpcyjnego. W przypadku sorpcji fenolu na popiele średnie błędy względne wynoszą: izoterma Langmuira $\delta = 12\%$; izoterma Freundlicha $\delta = 6\%$. Natomiast dla sorpcji fenolu na wysuszonym osadzie ściekowym średnie błędy względne wynoszą: izoterma Langmuira $\delta = 14\%$; izoterma Freundlicha $\delta = 10\%$. Analiza obliczonych wartości średnich błędów względnych dopasowania izoterm potwierdza wcześniejsze obserwacje dotyczące dużej pojemności sorpcyjnej fenolu na popiele.
3. Pojemność sorpcyjna fenolu na badanych w pracy sorbentach tylko w przypadku popiołu jest większa niż ta określona dla innych niekonwencjonalnych sorbentów.
4. Podczas kontaktu badanych materiałów sorpcyjnych z wodą zdejonizowaną następowało uwalnianie pierwotnych substancji organicznych i nieorganicznych. Intensywność tego zjawiska była większa w przypadku wysuszonego osadu ściekowego niż dla popiołu. W przypadku tego materiału sorpcyjnego zaobserwowano również wzrost efektu toksycznego roztworu. Badania te wymagają jednak kontynuacji w celu dokładniejszego rozpoznania tego zjawiska.

Podziękowania

Praca naukowa wykonana w ramach projektu własnego UMO-2011/03/D/ST8/04035 „Eksperymentalna i numeryczna analiza własności palnych gazów ze zgazowania osadów ściekowych”, finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki.

Literatura

- [1] Bueno M.J.M., Gomez M.J., Herrera S., Hernando M.D., Agüera A., Fernández-Alba A.R., Occurrence and persistence of organic emerging contaminants and priority pollutants in five sewage treatment plants of Spain: two years pilot survey monitoring, *Environ. Pollut.* 2012, 164, 267-273.
- [2] Reemtsma T., Weiss S., Mueller J., Petrovic M., González S., Barcelo D., Ventura F., Knepper T.P., Polar pollutants entry into the water cycle by municipal wastewater: A European perspective, *Environ. Sci. Technol.* 2012, 40, 5451-5458.
- [3] Luo Y., Guo W., Ngo H.H., Nghiem L.D., Hai F.I., Zhang J., Liang S., Wang X.C., A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment, *Sci. Total Environ.* 2014, 473-474, 619-641.
- [4] Kasprzyk-Hordern B., Dinsdale R.M., Guwy A.J., The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters, *Water Res.* 2009, 43, 363-380.
- [5] Sharmila D., Muthusamy P., Removal of heavy metal from industrial effluent using bio adsorbents (*Camellia sinensis*), *J. Chem. Pharm. Res.* 2013, 5, 10-13.
- [6] Limam I., Guenne A., Driss M.R., Mazéas L., Simultaneous determination of phenol, methylphenols, chlorophenols and bisphenol-A by headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry in water samples and industrial effluents, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 2010, 90, 230-244.

- [7] Raju P., Saseetharan M.K., Removal of lead (II) from metal plating effluents using sludge based activated carbon as adsorbent, *J. Environ. Sci. Eng.* 2010, 52, 7-10.
- [8] Abdul J.M., Vigneswaran S., Shon H.K., Nathaporn A., Kandasamy J., Comparison of granular activated carbon bio-sorption and advanced oxidation processes in the treatment of leachate effluent, *Korean J. Chem. Eng.* 2009, 26, 724-730.
- [9] Olayinka K.O., Alo B.I., Adu T., Sorption of heavy metals from electroplating effluents by low-cost adsorbents II: Use of waste tea, coconut shell and coconut husk, *J. Appl. Sci.* 2007, 7, 2307-2313.
- [10] Tofan L., Paduraru C., Volf I., Wenkert R., Comparative study concerning the kinetic and thermodynamic description of some heavy metal ions sorption on fly ash, *J. Opto. Adv. Mat.* 2011, 13, 892-896.
- [11] Thawornchaisit U., Pakulanon K., Application of dried sewage sludge as phenol biosorbent, *Bioresour. Technol.* 2007, 98, 140-144.
- [12] Sulaymon A.H., Abbood D.W., Ali A.H., A comparative adsorption/biosorption for the removal of phenol and lead onto granular activated carbon and dried anaerobic sludge, *Desalin. Water Treat.* 2013, 51, 2055-2067.
- [13] Aksu Z., Akpinar D., Modelling of simultaneous biosorption of phenol and nickel(II) onto dried aerobic activated sludge, *Sep. Purif. Technol.* 2000, 21, 87-99.
- [14] Dobele G., Bogdannovich N., Telysheva G., Viesturs U., Application of sorbent obtained by pyrolysis of sewage sludge for biological treatment of waste water, *Appl. Biochem. Biotechnol. Enzym. Eng. Biotechnol.* 1996, 57-58, 857-867.
- [15] Juang R.S., Wu F.C., Tseng R.L., Adsorption isotherms of phenolic compounds from aqueous solutions onto activated carbon fibers, *J. Chem. Eng. Data.* 1996, 41, 487-492.
- [16] Nevskaiia D.M., Santianes A., Muñoz V., Guerrero-Ruiz A., Interaction of aqueous solutions of phenol with commercial activated carbons: An adsorption and kinetic study, *Carbon* 1999, 37, 1065-1074.
- [17] Qadeer R., Rehan A.H., A study of the adsorption of phenol by activated carbon from aqueous solutions, *Turk. J. Chem.* 2002, 26, 357-361.
- [18] Dabhade M.A., Saidutta M.B., Murthy D.V.R., Adsorption of phenol on granular activated carbon from nutrient medium: equilibrium and kinetic study, *Int. J. Env. Res.* 2009, 3, 557-568.
- [19] Werle S., Wilk R.K., An experimental research on the influence of the main properties of sewage sludge on syngas composition, *Environmental Engineering IV - Proceedings of the Conference on Environmental Engineering IV*, 2013, 207-211.
- [20] Werle S., Dudziak M., Gaseous fuels production from dried sewage sludge via air gasification, *Waste Manage. Res.* 2014, 32, 601-607.
- [21] Werle S., Dudziak M., Analysis of organic and inorganic contaminants in dried sewage sludge and by-products of dried sewage sludge gasification, *Energies* 2014, 7, 462-476.
- [22] Ábrego J., Arauzo J., Sánchez J.L., Gonzalo A., Cordero T., Rodríguez-Mirasol J., Structural changes of sewage sludge char during fixed-bed pyrolysis, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2009, 48, 3211-3221.
- [23] Kuśmierk K., Świątkowski A., Wpływ liczby atomów chloru w cząsteczkach kwasów chloro-fenoksyoetowych na ich adsorpcję z roztworów wodnych na węglu aktywnym, *Ochr. Środ.* 2013, 35, 47-50.
- [24] Dursun A.Y., Seda Kalayci Ç., Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of phenol onto chitin, *J. Hazard. Mater.* 2005, B123, 151-157.
- [25] 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 fibres, *Chem. Eng. J.* 2010, 157, 348-356.
- [26] Dursun G., Cicek H., Dursun A.Y., Adsorption of phenol from aqueous solution by using carbonized beet pulp, *J. Hazard. Mater.* 2005, 125, 175-182.

- [27] Özkaya B., Adsorption and desorption of phenol on activated carbon and a comparison of isotherm models, *J. Hazard. Mater.* 2006, 129, 158-163.
- [28] Kennedy L.J., Vijaya J.J., Kayalvizhi K., Sekaran G., Adsorption of phenol from aqueous solutions using mesoporous carbon prepared by two-stage process, *Chem. Eng. J.* 2007, 132, 279-287.
- [29] Aravindhan R., Rao J.R., Nair B.U., Application of a chemically modified green macro alga as a biosorbent for phenol removal, *J. Environ. Manage.* 2009, 90, 1877-1883.
- [30] Srivastava V.C., Swamy M.M., Mall I.D., Prasad B., Mishra I.M., Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: equilibrium, kinetics and thermodynamics, *Colloids Surf., A: Physicochemical Engineering Aspects* 2008, 272, 89-104.
- [31] Tor A., Cengeloglu Y., Aydin M.E., Ersoz M., Removal of phenol from aqueous phase by using neutralized red mud, *J. Colloid Interface Sci.* 2006, 300, 498-503.
- [32] Stasinakis A.S., Elia I., Petalas A.V., Halvadakis C.P., Removal of total phenols from olive-mill wastewater using an agricultural by-product olive pomace, *J. Hazard. Mater.* 2008, 160, 408-413.
- [33] Werle S., Dudziak M., Ocena toksyczności osadów ściekowych oraz produktów ubocznych powstających podczas ich zgazowania, *Przem. Chem.* 2013, 92, 1350-1353.
- [34] Pöllumaa L., Kahru A., Manusadzianas L., Biotest- and chemistry-based hazard assessment of soils, sediments and solid wastes, *J. Soil. Sedim.* 2004, 4, 267-275.

Phenol Sorption from Water Solution onto Conventional and Unconventional Sorbents

The use of adsorption methods in wastewater treatment allows achieving high quality levels of the streams discharged into the environment. This is particularly taking into account the presence of different toxic and hazardous organic and inorganic substances in the wastewater. This problem applies to both municipal wastewater after mechanical-biological treatment as well as to industrial wastewater. Active carbon is the most commonly used for this purpose. However, novel opportunities are sought, including, for example, the use of waste (with appropriate physicochemical characteristics) as sorbents. The studies presented in this paper are related to the process of sorption of phenol from water on the dried sewage sludge and solid by-products generated during the gasification process (ash). Gasification is a promising method of thermal management of combustible organic substances. Nevertheless, there is still an unresolved problem connected with management of solid waste by-products generated during the process. In the frame of the study of the process statics susceptibility to sorption and the time to reach steady state of the phenol on sorption materials studied were determined. The effect of the initial concentration of the phenol on his sorption was also examined. For the mathematical description of adsorption Langmuir and Freundlich equations were used. The scope of the work also included an assessment of the phenomenon of release from adsorbent materials the primary inorganic and organic substances. Simultaneously, a solution toxic effect based on the indirect methods was determined. Additionally, based on the literature results, efficiency of the phenol sorption using conventional and non-conventional sorbents was determined. Phenol sorption proceeded to a greater extent on the ash produced during the gasification process than on the dried sludge subjected to heat treatment. The adsorption equilibration depended also on the absorbent material. Moreover, the increase of initial phenol concentration corresponded to the increase of phenol sorption. The goodness of fit of the theoretical adsorption isotherm (according to the Langmuir or Freundlich equations) to experimental data in the tested range of phenol concentrations (from 60 to 90 mg/dm³) depended on the tested sorbent material. In the case of phenol sorption on the ash the determination coefficients for both isotherms were similar, and in the case of the dried sludge better determination coefficient was obtained for the Freundlich isotherm. The analysis of the isotherm coefficients confirmed high sorption of phenol on the ashes as in the previous studies. Phenol sorption capacity on the sorbents tested in this study was greater than for the other unconventional adsorbents (bagasse fly ash, neutralized red mud, olive pomace) only in the case of ash. The tested sorbent materials

released primary organic and inorganic substances on the contact with deionized water. The intensity of this phenomenon was greater for the dried sludge than for the ash. The increase of the toxic effect of the solution of this material was also observed. These studies, however, require continuation for better understanding of this phenomenon.

Keywords: phenol, dried sewage sludge, ash, sorption, adsorption isotherms