



Zastosowanie sorpcji i zaawansowanego utleniania do usuwania fenoli i ich pochodnych z roztworów wodnych

Lidia Dąbek
Politechnika Świętokrzyska

1. Wstęp

Jednym z kluczowych zadań stojących przed inżynierią środowiska jest szeroko rozumiana ochrona środowiska, a w tym ograniczanie emisji zanieczyszczeń oraz ich usuwanie/unieszkodliwianie i ograniczanie ich rozprzestrzeniania. Jest to szczególnie ważne w odniesieniu do zanieczyszczeń organicznych takich jak: węglowodory alifatyczne i aromatyczne, fenole i ich pochodne, chlorowcopochodne, w tym pestycydy, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), aldehydy, ketony, kwasy, detergenty, tłuszcze, barwniki itp. Związki te charakteryzują się wysoką toksycnością, trwałością w środowisku, zdolnością do przemieszczania się a jednocześnie ulegających biokumulacji w organizmach żywych. Zgodnie z danymi Chemical Abstract System (CAS) z 2013 r. liczba związków chemicznych dostępnych w obrocie handlowym wynosi 68 852 967 z czego większość stanowią związki organiczne wykorzystywane powszechnie do produkcji tworzyw sztucznych, materiałów, farb, lakierów, rozpuszczalników, smarów, leków, kosmetyków i wielu innych wyrobów [18].

Źródłem obecności zanieczyszczeń organicznych w środowisku są ścieki zarówno komunalne jak i przemysłowe praktycznie ze wszystkich gałęzi przemysłu. Zgodnie z danymi GUS [66] w Polsce powstaje rocznie około 8945,3 hm³ ścieków z czego 7698,7 hm³ to odpływy z zakładów. Przepustowość 1132 oczyszczalni ścieków przemysłowych wynosi 5919,7 dm³/d. Przedstawione dane wskazują na skalę problemu, jaki sta-

nowią ścieki przemysłowe o złożonym i zróżnicowanym składzie chemicznym zawierające głównie trudno rozkładalne związki organiczne.

Coraz wyższe wymagania stawiane ściekom oczyszczonym odprowadzanym do wód lub do ziemi [68] wymuszają ciągle udoskonalania procesu ich oczyszczania. Z uwagi na znaczną ilość związków organicznych o zróżnicowanych właściwościach fizykochemicznych do ich usuwania ze ścieków konieczne jest stosowanie, a często nawet łączenie, wielu metod takich jak biodegradacja, koagulacja, filtracja, sorpcja, utlenianie, wymiana jonowa jak również technologie membranowe [7,40,69]. Stosowane obecnie metody oczyszczania ścieków mają swoje zalety jak również liczne ograniczenia, zarówno w odniesieniu do skuteczności usuwania poszczególnych grup zanieczyszczeń jak i kosztów inwestycyjnych i eksploatacyjnych.

Przykładem ścieków, których oczyszczanie wciąż nastęcza wiele problemów, są ścieki pochodzące z przemysłu włókienniczo-tekstylnego, farbiarskiego i poligraficznego, zawierające w swoim składzie barwniki, fenole, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, detergenty, kwasy nieorganiczne, silne utleniacze stosowane jako środki wybielające, a także kleje oraz alkalia [12]. Dane literaturowe jak i wdrożone rozwiązania [12,13,16,29,31,36,41,57,60,63,75,81] wskazują, że w odniesieniu do tych ścieków coraz większą uwagę zwraca się na możliwość wykorzystania do usuwania związków organicznych procesu sorpcji jak również pogłębionego utleniania AOP (Advanced Oxidation Processes). Takie postępowanie jest zgodne z Dyrektywą IPPC (Integrated Pollution Prevention and Control) [57] mającą na celu zintegrowane zapobieganie i ograniczanie emisji zanieczyszczeń z przemysłu, gdzie wymagane jest stosowanie Najlepszych Dostępnych Technik BAT (Best Available Techniques). Zalecane minimalne wymagania dotyczące BAT opisane w Dokumentach Referencyjnych BAT BREFs (BAT Reference Notes) dotyczące oczyszczania ścieków obejmują:

- określanie charakterystyki różnych strumieni ścieków powstających w danym procesie,
- poddawanie zanieczyszczonych strumieni ścieków najbardziej odpowiedniemu dla nich procesowi oczyszczania,
- zapobieganie przedostawaniu się do systemów biologicznego oczyszczania ścieków takich składników ścieków, które mogłyby zakłócić prawidłowe funkcjonowanie tych systemów,

- usuwanie ze strumienia ścieków frakcji nie ulegającej biodegradacji, przy użyciu odpowiednich metod przed poddaniem (lub zamiast poddania) ich ostatecznemu oczyszczaniu biologicznemu,
- rozdzielanie ścieków u źródła według rodzaju i ilości zawartych w nich zanieczyszczeń, przed zmieszaniem z innymi strumieniami ścieków.

W odniesieniu do ścieków włókienniczych, farbiarskich, poligraficznych, o złożonym składzie chemicznym, w celu zapewnienia skutecznego ich oczyszczania proponuje się procesy zintegrowane. Polega to na łączeniu oczyszczania biologicznego, fizycznego i chemicznego z oczyszczaniem trzeciego stopnia, polegającym np. na adsorpcji na węglu aktywnym, który jest następnie spalany lub na oczyszczaniu przy użyciu wolnych rodników (OH^\cdot , O_2^\cdot , CO_2^\cdot) [57].

2. Budowa i właściwości sorpcyjne węgla aktywnego

Spośród dostępnych sorbentów największe znaczenie i zastosowanie ma węgiel aktywny. Wykorzystanie sorpcyjnych właściwości węgla aktywnego sięga czasów prehistorycznych. Już starożytni hindusi filtrowali wodę przez węgiel drzewny, a Hipokrates i Pliniusz Starszy opisali pierwsze zastosowania do celów medycznych. Na początku XIX wieku odbarwiający właściwości węgla aktywnego zostały wykorzystane w przemyśle cukrowniczym w Anglii. Na początku XX wieku zaczęto produkować węgle aktywne na skalę przemysłową z wykorzystaniem aktywacji parowej i chemicznej, a od 1929 roku datuje się ich wykorzystanie w procesie oczyszczania wody pitnej. Podczas pierwszej wojny światowej w Rosji zastosowano granulowane węgle aktywne w spręcie ochrony dróg oddechowych. Węgłe te otrzymywano na bazie skorup orzecha kokosowego drogą aktywacji parowej. Przemysłowa produkcja granulowanych węgla aktywnego, głównie na bazie skorup orzecha włoskiego, rozwinęła się po II wojnie światowej. Węgłe te charakteryzowały się rozwiniętą strukturą porowatą i dobrymi właściwościami mechanicznymi, co sprawiło, że obszar ich zastosowania był coraz szerszy [2,16,17,36].

Szerokie i wciąż rosnące wykorzystanie węgla aktywnego pociąga za sobą coraz większą ich produkcję. Zgodnie z danymi Roskill Reports [67] światowe zużycie węgla aktywnego w 2007r. wyniosło ok. 650 tys.

ton, a przewiduje się że w 2015 r. będzie wynosiło 1,36 Mt, co wynika z rosnącego wykorzystania węgla aktywnych w procesach oczyszczania wody, ścieków i gazów jak również jako katalizatorów i nośników katalizatorów.

Obecnie węgle aktywne otrzymywane są w procesie termicznego i/lub chemicznego rozkładu substancji zawierających znaczne ilości węgla pierwiastkowego. Na skalę przemysłową sorbenty te są otrzymywane na drodze karbonizacji i aktywacji węgla kamiennego, brunatnego, torfu, półkoks lub koksu, ale również z pestek moreli i łupin migdałowych, skorup kokosa włoskiego jak również łupin orzecha [16,17]. W zależności od właściwości surowca wyjściowego zmienia się technologia produkcji węgla aktywnego, jego właściwości, pojemność sorpcyjna, a tym samym zastosowanie i cena.

Struktura porowata węgla aktywnych decydująca o właściwościach sorpcyjnych, ukształtowana jest przez system wzajemnie powiązanych porów. W zależności od wielkości promienia pory te dzielą się na [2,17,28,74]:

- mikropory – na które przypada zasadnicza część powierzchni właściwej węgla i dlatego odgrywają one podstawową rolę w procesie sorpcji, w czasie którego zapełniają się objętościowo,
- mezopory – w których zachodzi kondensacja kapilarna par adsorbowanych substancji, a przy niższych ciśnieniach adsorpcja mono- i polimolekularna,
- makropory – które w procesach adsorpcji i katalizy pełnią rolę „arterii transportowych”.

Istotną zaletą węgla aktywnych jako sorbentów jest to, że można w dość szerokim zakresie modyfikować ich strukturę poprzez dobór odpowiednich surowców, lepiszczy, parametrów karbonizacji i aktywacji.

Budowa chemiczna powierzchni węgla aktywnych ukształtowana jest zasadniczo przez dwa rodzaje grup funkcyjnych [2,15,17,24]:

- grupy o charakterze kwasowym, takie jak karboksylowe, fenolowe, karbonylowe, laktonowe, bezwodnikowe,
- grupy funkcyjne o charakterze zasadowym.

Obecność powierzchniowych grup funkcyjnych decyduje przede wszystkim o jonowymiennych właściwościach węgla aktywnych, ale ma

również wpływ na ich właściwości adsorpcyjne, elektrochemiczne, katalityczne, utleniająco-redukujące oraz hydrofobowo-hydrofilowe. Adsorbenty węglowe są ze swej natury adsorbentami o stosunkowo dużej hydrofobowości, a poddane procesowi utleniania znacznie poprawiają swoje zdolności adsorpcyjne względem polarnych adsorbatów takich jak: alkohole, kwasy organiczne, estry, aminy oraz względem wody [15,17,36,37,47,48].

Budowa chemiczna powierzchni węgla ma istotne znaczenie przy ich zastosowaniu jako sorbentów, do pochłaniania związków organicznych zawierających wiązania nienasycone, jak i kationów metali z roztworów wodnych oraz katalizatorów i nośników katalizatorów. Wynika to z faktu, że oddziaływanie wiązań wielokrotnych, jak i kationów metali z powierzchnią węgla aktywnego to suma oddziaływań z elektronami π węgla oraz z grupami funkcyjnymi o silnych właściwościach donorowo-akceptorowych [2,37,48]. Oddziaływania te prowadzą do wzrostu donorowych właściwości kationu metalu. Im mocniejsze jest to oddziaływanie, tym silniej wiązane są substancje.

Jednym z najważniejszych obszarów wykorzystania węgla aktywnych, gdzie zużywa się ponad 23% produkcji, jest oczyszczanie wód i ścieków [2,16,26,59]. Zagadnienia dotyczące zastosowania węgla aktywnych do usuwania zanieczyszczeń organicznych (wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, chlorowcopochodnych organicznych, pestycydów, detergentów, kwasów humusowych, fenoli i chlorofenoli, ropopochodnych) jak również nieorganicznych np. jonów metali, cyjanków, azotanów były i nadal są przedmiotem dużego zainteresowania badaczy, czego efektem jest niezwykle bogata w tym zakresie literatura [15–17, 26–28,36,37,40,42,47,48,50–53,55,58,59,67,69,71,74,77–79].

3. Sorpcja fenoli na węglach aktywnych

Wśród licznych badań poświęconych tematyce sorpcji substancji organicznych na węglach aktywnych wiele uwagi poświęca się sorpcji fenoli i chlorofenoli. Wynika to z faktu, że fenol i jego pochodne takie jak metylofenole, chlorofenole i dimetylofenole stanowią znaczącą grupę zanieczyszczeń, które niezmiennie obecne są w ściekach pochodzących z przemysłu chemicznego, produkcji tworzyw sztucznych, barwników i farb oraz z koksowni i przemysłu petrochemicznego. Niektóre z tych związków pochodzą również ze źródeł naturalnych w efekcie beztleno-

wego rozkładu materii organicznej i są uwalniane do wód powierzchniowych i podziemnych. Jednak głównym źródłem tych związków w środowisku są działania antropogeniczne.

Liczne badania sorpcji fenoli i ich pochodnych na węglach aktywnych pozwoliły na wyjaśnienie mechanizmu sorpcji tych substancji i znalezienie zależności pomiędzy wielkością sorpcji a strukturą porowatą i chemizmem powierzchni węgla [42,52,53,55,58,71,77–79]. W badaniach Moreno-Castilla [58] wykazano, że zdolność adsorpcyjna węgla aktywnego zależy od wielkości powierzchni właściwej, porowatości węgla, rozpuszczalności związków fenolu i hydrofobowości podstawników. Stwierdzono, że relatywne powinowactwo fenoli wobec powierzchni węgla związane jest z tworzeniem oddziaływań między elektronami typu π w cząsteczce adsorbentu oraz na powierzchni sorbentu oraz donorowo-akceptorowych kompleksów pomiędzy miejscami zasadowymi na powierzchni węgla, a pierścieniem organicznym. Magne i Walker [55] analizując mechanizm sorpcji fenoli na węglach aktywnych zwrócili uwagę, że sorpcja fenoli obejmuje zarówno sorpcję fizyczną jak i chemisorpcję. Ta ostatnia rośnie wraz z czasem i temperaturą adsorpcji, co wskazuje, że część fizycznie zaadsorbowanego fenolu ulegała następnie chemisorpcji przy czym chemisorpcja była hamowana obecnością tlenowych grup powierzchniowych. Wyniki te znalazły potwierdzenie w pracach opisanych w przeglądowej publikacji Bansal i Goyal [2] oraz w badaniach Lorenc-Grabowskiej i in. [50,51], Terzyka i Rychlickiego [77–79], Madeły i in. [52,53], Ksycińskiej-Rębiś i in. [42], jak również w pracach współautorskich Świątkowskiego [27,44,45,71]. Z badań tych wynika, że zarówno właściwości chemiczne adsorbowanego związku jak i rodzaj chemicznych ugrupowań powierzchniowych węgla aktywnego jest czynnikiem determinującym zdolności adsorpcyjne z roztworów względem fenoli. Adsorpcja fenoli i ich pochodnych jest zależna nie tylko od wielkości powierzchni i mikroporowatej struktury węgla aktywnych, ale również od obecności tlenowych grup funkcyjnych na powierzchni węgla oraz wartości pH zawiesiny węgiel-roztwór. Z faktu, że adsorpcja fenoli na węglu jest częściowo nieodwracalna i wymaga wysokiej energii, wynika, że mają miejsce silne oddziaływania donorowo-akceptorowe z tlenowymi grupami powierzchniowymi o charakterze z zasadowym (powierzchnia węgla działa jako donator elektronów, a pierścień aromatyczny substancji sorbowanej jako akceptor). Obecność silnie elektronoakcepto-

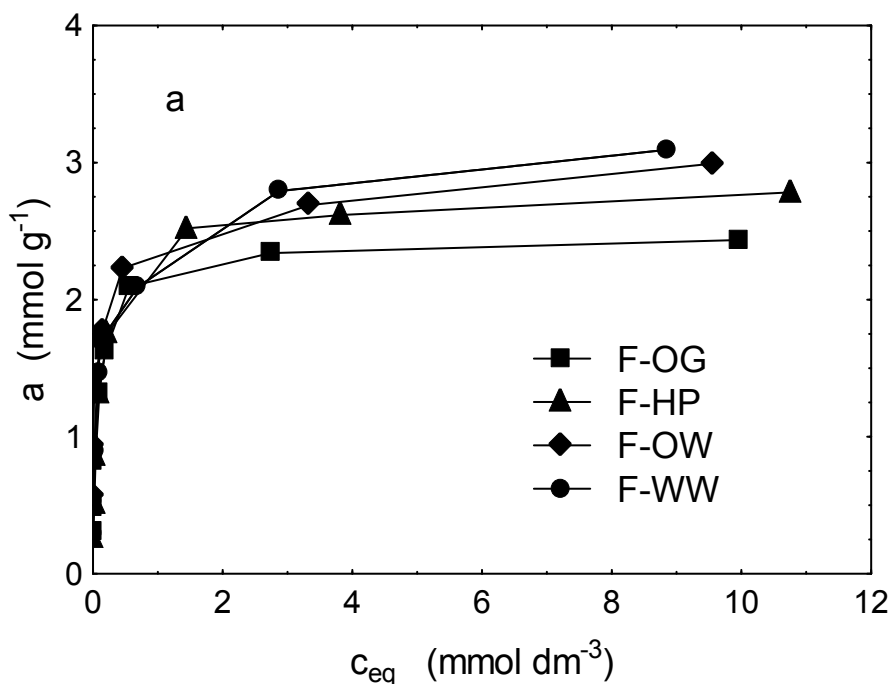
rowej grupy nitrowej w fenolu zwiększa donorowo-akceptorowe interakcje pierścienia z powierzchnią węgla. Adsorpcja ta wzrasta wraz z obniżeniem kwasowości powierzchni. Negatywny wpływ powierzchniowych grup tlenowych został przypisany osłabieniu π -elektronowych wiązań warstw grafitowych jako efekt obniżenia sił przyciągania van der Waalsa. Jednocześnie kwasowe grupy funkcyjne, które są objętościowo duże, blokują wejście do wąskich mikroporów, co powoduje w rezultacie spadek adsorpcji. Ponadto dookoła polarnych, kwaśnych grup powierzchniowych gromadzą się cząsteczki wody również redukujące zdolność adsorpcyjną węgla.

Wpływ chemizmu powierzchni węgla aktywnego na jego zdolności sorpcyjne względem pochodnych fenolu był przedmiotem badań prowadzonych przez Biniaka i in. [14]. Analizowano wpływ działania ozonu na właściwości fizykochemiczne węgla aktywnego F-300 świeżego i poddanego chemicznej modyfikacji oraz na zmianę zdolności sorpcyjnych względem p-chlorofenolu. W celu wyeliminowania wpływu substancji mineralnych na zdolności sorpcyjne jak i podatność na utlenianie, węgiel ten został wstępnie poddany działaniu stężonych kwasów HF i HCl. Stwierdzono, że efektem utlenienia powierzchni węgla aktywnego zarówno ozonem jak i nadtlenkiem wodoru jest zasadniczo zmiana charakteru chemicznego powierzchni węgla wyrażona wzrostem kwasowości, przy niewielkich zmianach struktury porowatej.

Przedstawione na rysunku 1 izotermy sorpcji p-chlorofenolu na węglu aktywnym F-300 po jego wstępnym płukaniu wodą destylowaną F-WW oraz po utlenieniu: gazowym O_3 (F-OG), O_3 rozpuszczonym w wodzie (F-OW) oraz nadtlenkiem wodoru (F-HP) wskazują, że utlenienie powierzchni węgla aktywnego skutkuje niewielkim obniżeniem zdolności sorpcyjnych.

Pojemność sorpcyjna węgla F-WW względem p-chlorofenolu kształtuje się na poziomie ok. 3 mmol/g i praktycznie nie ulega zmianie gdy węgiel ten pozostawał w kontakcie z ozonem rozpuszczonym w roztworze wodnym. Niewielkie zmniejszenie pojemności sorpcyjnej do poziomu ok. 2,9 mmol/g obserwuje się w efekcie działania nadtlenu wodoru na powierzchnię węgla F-WW. Największe zmiany skutkujące zmniejszeniem się pojemności sorpcyjnej względem p-chlorofenolu obserwuje się w przypadku działania ozonem w fazie gazowej na węgiel aktywny F-WW. Sorpcja tego związku na węglu aktywnym F-OG wyno-

si ok. 2,2 mmol/g, co oznacza, że jest o około 30% niższa niż węglą wyjściowego podczas gdy zmniejszenie się powierzchni właściwej jak i objętości mikroporów nie przekracza 3%. Potwierdza to wcześniejsze spostrzeżenia, że obok struktury porowatej węgla aktywnego, na wielkość sorpcji p-chlorofenolu istotny wpływ mają chemiczne właściwości tak adsorbentu jak i adsorbentu przekładające się na oddziaływania dyspersyjne oraz donorowo-akceptorowe.



Rys. 1. Izotermi sorpcji p-chlorofenolu na węglu aktywnym F-300 po jego wstępnym płukaniu wodą destylowaną F-WW oraz po utlenieniu: gazowym O_3 (F-OG), O_3 rozpuszczonym w wodzie (F-OW) oraz nadtlaniem wodoru (F-HP). Oznaczenie osi: a – wielkość sorpcji, mmol g⁻¹; c_{eq} – stężenie równowagowe, mmol dm⁻³ [14]

Fig. 1. The sorption isotherms of p-chlorophenol on activated carbon F-300 after its initial flushing with distilled water F-WW and after oxidation: with gaseous O_3 (F-OG), with O_3 in aqueous solution (F-OW) and with hydrogen peroxide (F-HP). Axis labels: a - sorption, mmol g⁻¹, c_{eq} - equilibrium concentration, mmol dm⁻³ [14]

Badania wpływu chemizmu powierzchni wynikające z wpływu obecności metali takich jak Cu (II) i Fe (II) na powierzchni węgla aktywnego na skuteczność sorpcji fenolu przedstawiono w pracy [20]. Badano sorpcję fenolu (Ph) na świeżym węglu aktywnym F-300 (F-300-Ph), na węglu aktywnym F-300 z zaadsorbowanymi wcześniej jonami Fe(II) i Cu(II) (F-300-Cu-Ph, F-300-Fe-Ph) oraz sorpcję jonów metali Cu(II) i Fe(II) na węglu z zaadsorbowanym wcześniej fenolem (F-300-Ph-Cu, F-300-Ph-Fe) jak również równoczesną sorpcję fenolu i jonów metali (F-300-(Cu/Ph), F-300-(Fe/Ph)). Węgiel aktywny F-300, powszechnie stosowany jako sorbent zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych, charakteryzuje się rozwiniętą strukturą porowatą (powierzchnia właściwa $965 \text{ m}^2/\text{g}$, objętość porów $0,87 \text{ cm}^3/\text{g}$) i umiarkowaną kwasowością powierzchni ($0,57 \text{ mmol/g}$). Wyznaczona zdolność sorpcyjna świeżego węgla F-300 względem fenolu wynosi 180 mg/g , względem jonów Cu(II) wynosi 12 mg/g i jonów Fe(II) i wynosi $5,5 \text{ mg/g}$ (tabela 1). Jednocześnie stwierdzono, że zaadsorbowane wcześniej jony Cu(II) nie wpływają na zmniejszenie sorpcji fenolu, a wpływ jonów Fe(II) był bardzo mały. Wyniki te wskazują, że jony metali sorbują się na innych centrach aktywnych niż fenol, ale również aktywnie uczestniczą w tym procesie. Jest to zgodne z danymi literaturowymi [2,47] wskazującymi, że sorpcja metali zachodzi na kwasowych grupach tlenowych na powierzchni węgla aktywnego natomiast sorpcji fenolu sprzyja obecność grup funkcyjnych o charakterze zasadowym. Jednocześnie obecność metali zapewnia wysoką zdolność sorpcyjną węgla aktywnego względem fenolu dzięki interakcji donorowo-akceptorowej metal – elektrony π pierścieni aromatycznych, pomimo tego, że część powierzchni węgla aktywnego jest już zajęta. Natomiast sorpcja jonów metali na węglu aktywnym z zaadsorbowanym fenolem jest mniejsza i wynosi dla Cu(II) 8 mg/g , a dla Fe(II) 5 mg/g . To wskazuje, że zaadsorbowane cząsteczki fenolu z uwagi na swoją wielkość zasłaniają centra aktywne zdolne do sorpcji jonów metali albo zmieniają charakter chemiczny powierzchni węgla aktywnego. Sorpcja z mieszaniny jon metalu-fenol (F-300-(Cu/Ph) i F-300-(Fe/Ph)) jest zdecydowanie mniejsza i wynosi dla Fe(II) 6 mg/g , dla Cu(II) 4 mg/g , a dla fenolu 110 mg/g . Fakt ten można wyjaśnić wynikiem konkurencji w obszarze dyfuzyjnym jak i występowaniem oddziaływań donorowo-akceptorowych fenol-jon metalu w roztworze.

Tabela 1. Ocena zdolności sorpcyjnej świeżego węgla aktywnego F-300 względem wybranych jonów metali i fenolu z roztworu wodnego w zależności od kolejności sorbowanych substancji [20]

Table 1. The assessment of sorption properties of activated carbon F-300 in relation to selected metal ions and phenol from the aqueous solution depending on the order of the absorbed substances [20]

Symbol próbki węgla aktywnego F-300 – składnik sorbowany jako pierwszy – składnik sorbowany jako drugi, (sorpcja z mieszaniny)	Zdolność sorpcyjna węgla względem wybranego jonu, mg/g	Zdolność sorpcyjna węgla względem fenolu, mg/g
F-300	–	180
F-300-Cu-Ph	12,0	180
F-300-Fe-Ph	5,5	170
F-300-Ph-Cu	8,0	180
F-300-Ph-Fe	5,0	180
F-300-(Cu/Ph)	4,0	110
F-300-(Fe/Ph)	6,0	110

Wysoka zdolność sorpcyjna węgla aktywnych względem fenoli i ich pochodnych oraz wyjaśniony mechanizm sorpcji wskazuje na możliwość wykorzystania tych sorbentów w procesach oczyszczania wód i ścieków. Należy również zauważyć, że zastosowanie tych sorbentów jest kosztowne zarówno z uwagi na cenę węgla aktywnych, koszty instalacji jak i koszty eksploatacji z uwzględnieniem problemu unieszkodliwiania zużytych węgla. Ponadto należy uwzględnić fakt, że w ściekach przemysłowych występuje mieszanina różnych związków organicznych a tym samym skuteczność sorpcji wybranych substancji może być ograniczona z uwagi i możliwość występowania sorpcji konkurencyjnej oraz obecność zawiesin. Z tego też względu analizuje się inne metody usuwania związków organicznych z wód i ścieków, w tym utlenianie związków organicznych w szczególności z wykorzystaniem tzw. pogłębionego utleniania (AOP).

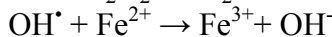
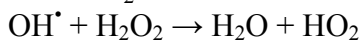
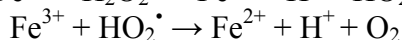
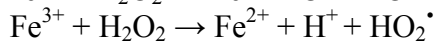
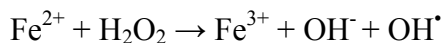
4. Zaawansowane utlenianie związków organicznych

Dane literaturowe [3–6,12,13,29,31,32,41,49,57,60,63,75,76,81, 82] wskazują, że najbardziej rokującą metodą usuwania substancji organicznych, w szczególności trudno biodegradowalnych, jest ich chemiczna

degradacja z wykorzystaniem metod określanych wspólnym terminem Advanced Oxidation Processes (AOP) oznaczającym pogłębione lub zaawansowane utlenianie. Metody te obejmują:

- termolizę zanieczyszczeń w wodzie nadkrytycznej,
- utlenianie nadtlenkiem wodoru H_2O_2 oraz $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$,
- utlenianie odczynnikami Fentona $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ oraz $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$,
- ozonolizę w układach O_3/UV , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{O}_3/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$,
- utlenianie fotokatalityczne TiO_2/UV .

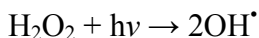
Wspólną cechą tych metod jest utlenianie praktycznie wszystkich związków organicznych do CO_2 , H_2O i związków nieorganicznych za pomocą generowanego w roztworze rodnika hydroksylogowego OH^\bullet o wysokim potencjale utleniającym wynoszącym 2,8V. Mechanizm tworzenia rodników hydroksylogowych i utleniania związków organicznych w roztworze wodnym jak i zaadsorbowanych na węglach aktywnych, na przykładzie reakcji Fentona można przedstawić następująco [5]:



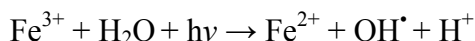
Należy podkreślić, że rodniki hydroksylogowe mogą być również generowane w obecności innych kationów metali (M^{n+}), a sam proces przebiega podobnie jak w reakcji Fentona:



W przypadku reakcji foto-Fentona pod wpływem promieniowania UV zachodzi reakcja:

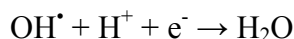


i jednocześnie następuje fotoredukcja jonów Fe^{3+} do Fe^{2+} z utworzeniem rodników OH^\bullet



Powstające w ten sposób jony Fe^{2+} mogą w dalszym ciągu reagować z H_2O_2 , generując nowe rodniki OH^\bullet czego skutkiem może być zwiększenie efektywności procesu degradacji zanieczyszczeń.

O skuteczności utleniania związków organicznych w warunkach reakcji Fentona decyduje dawka nadtlenu wodoru i jonów żelaza(II) oraz ich wzajemny stosunek, odczyn, czas reakcji oraz rodzaj utlenianej substancji. Zarówno nadmiar nadtlenu wodoru jak i jonów żelaza(II) skutkuje wygaszaniem rodników, a tym samym obniżeniem wydajności reakcji utleniania. Optymalny zakres pH dla reakcji Fentona wynosi od 3 do 5 [3–6,32,49,76,82]. Wzrost pH układu reakcyjnego powoduje szybki rozkład H_2O_2 , przypuszczalnie na kłaczkach powstałego wodorotlenku żelaza(III), a tym samym zmniejsza się ilość powstających rodników hydroksylowych. Natomiast gdy wartość pH roztworu jest mniejsza od 3 jony wodorowe niszczą rodniki OH^\bullet zgodnie z reakcją:



Optymalny zakres temperatury powstawania rodników hydroksylowych zawiera się w granicach od 293 do 313K. W temperaturze powyżej 313K obserwuje się szybki rozkład nadtlenu wodoru na tlen i wodę, co jest niekorzystne z punktu widzenia efektywności utleniania związków organicznych.

Wykazano, że spośród wymienionych czynników destrukcji zanieczyszczeń organicznych w ściekach, najskuteczniejszym jest odczynnik Fentona [3–6,12,29,31,32,41,49,63,76,82]. W optymalnych warunkach odczynnik Fentona utlenia wiele złożonych związków organicznych z efektywnością przekraczającą 90%. Na uwagę zasługuje prostota prowadzenia reakcji Fentona w porównaniu do innych metod generowania wysokoreaktywnych rodników hydroksylowych, nie wymagająca stosowania specjalistycznego oprzyrządowania (np. lamp UV, generatorów ozonu). Ponadto, produktami końcowymi samej reakcji Fentona są woda, tlen i wodorotlenek żelaza, które nie obciążają środowiska wodnego rozpuszczonymi zanieczyszczeniami. Zachodząca jednocześnie z procesami utleniania koagulacja zanieczyszczeń dodatkowo zwiększa efektywność usuwania zanieczyszczeń. Natomiast jedną z wad utleniania związków organicznych z wykorzystaniem reakcji Fentona jest konieczność końcowej korekty odczynu ścieków.

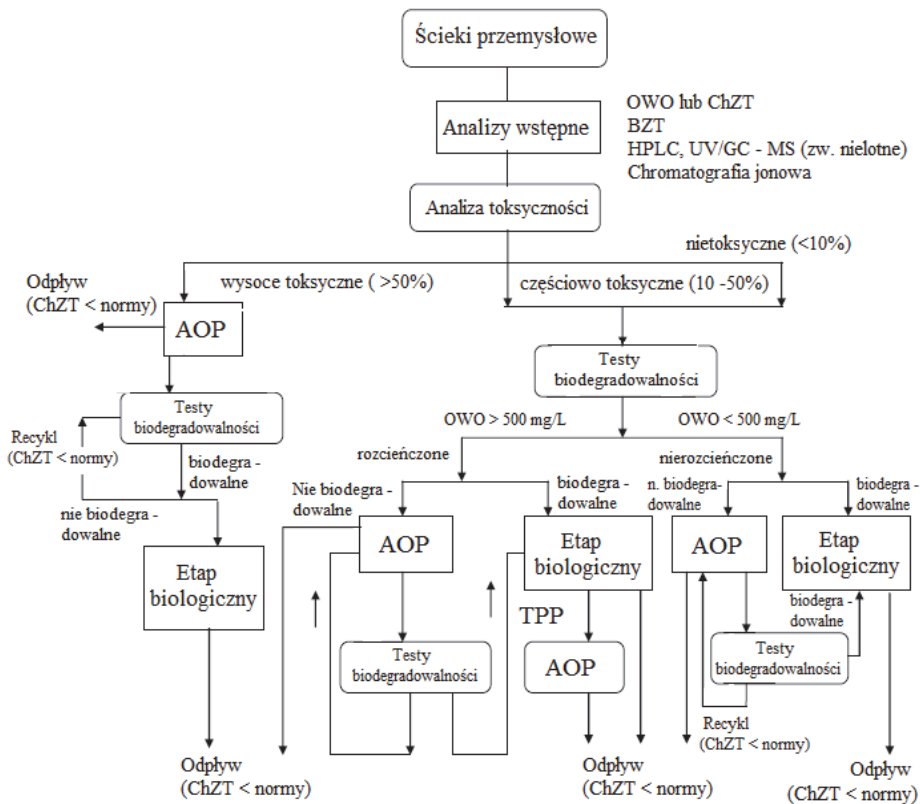
Wzrost skuteczności oczyszczania ścieków metodami AOP można uzyskać przez sekwencyjne połączenie procesów fizycznych, chemicznych i biologicznych. Właściwe rozwiązanie projektowe powinno łączyć najkorzystniejsze ekonomicznie procesy oczyszczania oraz zapewnić wysoką skuteczność degradacji zanieczyszczeń. Należy również zwracać uwagę na powstawanie toksycznych, pośrednich produktów rozkładu oraz zmianę charakteru zanieczyszczeń w trakcie procesu utleniania. Przykładowy schemat strategii wyboru najlepszej technologii oczyszczania ścieków przemysłowych z uwzględnieniem metod AOP przedstawili Oller Malato i Sánchez-Pérez (rysunek 2) [60].

5. Utlenianie fenoli z wykorzystaniem AOP

Jak wykazano w pracach [8,25,39,43,46,56,62,65,70,75] fenole i ich pochodne łatwo i gwałtownie ulegają utlenianiu zarówno przez ozon jak i w warunkach reakcji Fentona. Utlenianie fenolu przebiega wielostopniowo z powstawaniem produktów pośrednich kolejno utlenianych (chinony, difenole, kwas mukonowy, kwas glioksalowy, kwas szczawio-owy, kwas mrówkowy, glioksal) o coraz mniej złożonych cząsteczkach. Szybkość rozkładu fenolu rośnie ze spadkiem wartości pH i wzrostem stężenia czynników utleniających. Jednak należy zwrócić uwagę, że pośrednie produkty utleniania mogą wykazywać większą toksyczność niż związek wyjściowy. Przykładowo nadtlenek wodoru w obecności promieniowania UV wykorzystano do degradacji związków fenolowych obecnych w ściekach z tłoczenia oliwy [9,10], uzyskując prawie 90% redukcję zanieczyszczeń organicznych przy całkowitym ich odbarwieniu.

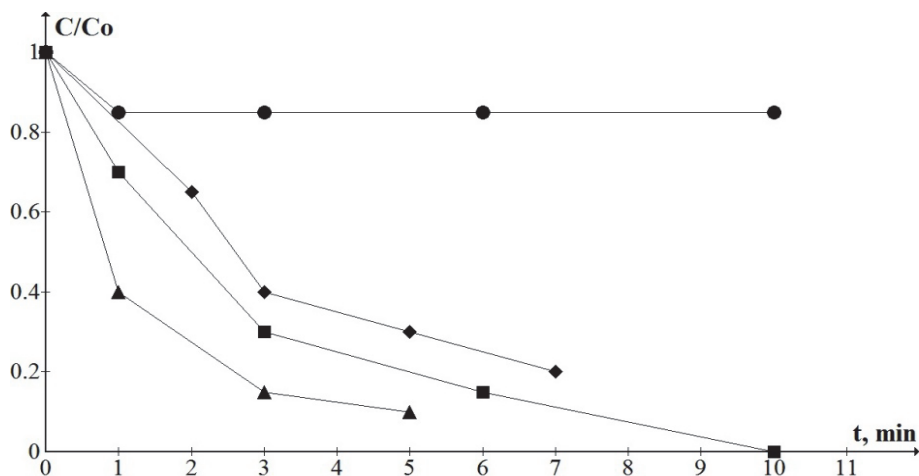
W pracy [64] analizowano kinetykę rozkładu p-chlorofenolu pod wpływem czynników utleniających z wykorzystaniem H_2O_2 , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. Przedstawione na rysunku 3 wyniki wskazują, że nadtlenek wodoru jest zbyt słabym czynnikiem utleniającym aby spowodować rozkład p-chlorofenolu i tym samym doprowadzić do usunięcia z roztworu. Natomiast w obecności rodników hydroksylowych OH^\bullet , które generowane są z nadtlenku wodoru w obecności promieniowania UV, jak również w środowisku reakcji Fentona i foto-Fentona obserwuje się praktycznie natychmiastowy rozkład p-chlorofenolu. W przyjętych warunkach w ciągu pierwszych pięciu minut reakcji następuje utlenienie ok. 90% p-chlorofenolu obecnego w roztworze. Skutkiem utlenienia

tego związku jest wzrost kwasowości roztworu (pH ok. 3,2), co jest zgodne z danymi literaturowymi [39,46]. Wykazano bowiem, że utlenienie p-chlorofenolu przebiega poprzez rozerwanie pierścienia aromatycznego, utlenienie grupy hydroksylowej do karboksylowej, a następnie dalszą mineralizację do produktów końcowych CO₂ i HCl.



Rys. 2. Strategia wyboru najlepszej technologii oczyszczania przemysłowych ścieków bio- lub niebiodegradowalnych [60]

Fig. 2. The selection strategy of the best technology for the treatment of bio- and nonbiodegradable industrial sewage [60]



Rys. 3. Porównanie szybkości rozkładu p-chlorofenolu pod wpływ czynników utleniających:

● – H₂O₂, ◆ – H₂O₂/UV, ■ – Fe²⁺/H₂O₂, ▲ – Fe²⁺/H₂O₂/UV [64]

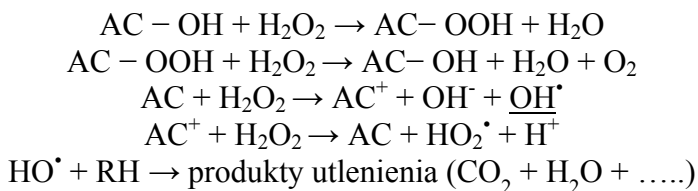
Fig. 3. The comparison of decomposition velocity of p-chlorophenol under the impact of oxidants:

● – H₂O₂, ◆ – H₂O₂/UV, ■ – Fe²⁺/H₂O₂, ▲ – Fe²⁺/H₂O₂/UV [64]

6. Wykorzystanie sorpcji i utleniania do usuwania pochodnych fenoli

Zarówno sorpcja jak i utlenienie metodami AOP związków organicznych, w tym fenoli, obok istotnych zalet (wysoka wydajność i skuteczność) mają również wady. Do wad tych zaliczyć należy np.: problem unieszkodliwiania zużytych sorbentów czy też znaczne zużycie utleniaczy i zwiększenie ilości ścieków. W celu wykorzystania zalet tak sorpcji jak i zaawansowanego utleniania, a ograniczenia ich wad, rozważa się możliwość połączenia obu tych procesów. W tym przypadku usuwanie zanieczyszczeń realizowane jest jako proces dwu- lub jednoetapowy. W pierwszym przypadku usuwanie związków organicznych obejmuje sorpcję, a następnie utlenianie zaadsorbowanych substancji, z wykorzystaniem AOP, skutkujące równoczesną regeneracją węgla aktywnego. Natomiast w drugim przypadku mówi się o symultanicznym procesie sorpcji i utleniania związków organicznych. W tak realizowanym procesie, jak wykazano w pracach Toledo [80] i Huanga [31,32], węgiel aktywny równocześnie pełni funkcję sorbenta związków organicznych jak i katalizatora

tworzenia rodników hydroksylowych odpowiedzialnych za utlenianie substancji organicznych zarówno rozтворze jak i zaadsorbowanych na węglu aktywnym. Proces ten przebiega zgodnie z reakcjami [80]:



W obecności węgla aktywnego, w środowisku nadtlenu wodoru, ulegają utlenieniu związki organiczne, które nie są utleniane przez sam nadtlenek wodoru. To wskazuje na istotną rolę węgla aktywnego w generowaniu rodników hydroksylowych odpowiedzialnych za utlenianie związków organicznych.

Przydatność symultanicznego procesu sorpcji i utleniania w oczyszczaniu ścieków farbiarskich wykazano w pracy Santosa i in. [72]. Badano kinetykę odbarwiania roztworów różnych barwników kwasowych, zasadowych i reaktywnych, przy zastosowaniu trzech różnych procesów: adsorpcji na węglu aktywnym, niekatalitycznego utleniania H_2O_2 i utlenianiu z H_2O_2 w obecności węgla aktywnego. Wykazano, że zarówno utlenianie H_2O_2 jak i sorpcja na węglu aktywnym są mało skutecznymi metodami usuwania barwników z roztworu wodnego. Natomiast w przypadku połączenia sorpcji i utleniania obserwuje się synergiczny efekt skutkujący wzrostem efektywności odbarwiania roztworu. Wykazano, że chemizm powierzchni węgla aktywnego ma znaczenie na przebieg tego procesu. Sorpcja barwnika wzrasta wraz z zasadowością węgla aktywnego, natomiast odczyn roztworu nie ma zasadniczo wpływu na kinetykę tego procesu.

W badaniach Ince i in. [35] wykazano, że jeśli sorpcja fenolu i utlenianie z wykorzystaniem $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ przebiega równocześnie, to skuteczność usuwania wynosi 87,5%. Natomiast gdy węgiel był najpierw nasycany, a następnie poddawany regeneracji, uzyskano 92,5% redukcję zanieczyszczeń.

Jans i Hoigne [38] zaobserwowali, że rozkład ozonu na rodniki HO^\bullet w obecności węgla aktywnego jest poprzedzany przez adsorpcję ozonu na węglu aktywnym. Ze względu na elektrofilowe właściwości cząsteczki ozonu mogą mieć większe powinowactwo w stosunku do węgla

zasadowych, które są charakteryzowane przez obecność zdelokalizowanych elektronów π na płaszczyznach podstawowych. Stwierdzono, że istnieje związek pomiędzy zasadowością węgla i jego katalityczną rolą w procesie rozkładu ozonu na rodniki hydroksylowe.

Wyjaśnienie związku między właściwościami węgla aktywnych, a skutecznością ich działania w symultanicznym procesie sorpcji i utleniania przedstawiono w pracy [64]. Oceny zdolności katalitycznych węgla aktywnych w stosunku do rozkładu nadtlenu wodoru dokonano poprzez analogię do procesu dechloracji tj. reakcji węgla aktywnego z wolnym chlorem lub kwasem chlorowym (I) (HClO) w roztworze wodnym. Reakcja pomiędzy tymi utleniaczami, a węglem aktywnym opisana jest równaniem podanym przez Magee [54]:

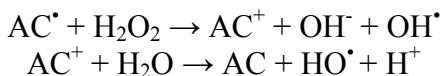


gdzie C^{\bullet} oznacza centra aktywne na powierzchni węgla aktywnego, odpowiedzialne za rozkład, czyli centra katalityczne, a efektem końcowym jest utworzenie utlenionych obszarów CO^{\bullet} . W efekcie reakcji C^{\bullet} z utleniaczem prawdopodobnie jako produkt pośredni powstaje $CHOCl^{\bullet}$ ulegający rozkładowi zgodnie z równaniem:



Do oceny zdolności katalitycznych węgla aktywnych w reakcji dechloracji, wykorzystywana jest liczba dechloracji oznaczająca wysokość warstwy węgla aktywnego w kolumnie o średnicy 40 mm wystarczającej do obniżenia stężenia wolnego chloru o połowę z roztworu o stężeniu 5 mg/L. Im mniejsza grubość warstwy węgla aktywnego, tym lepsze zdolności do dechloracji posiada dany węgiel aktywny.

Zakładając analogiczny przebieg reakcji rozkładu nadtlenu wodoru na powierzchni węgla aktywnego z utworzeniem rodników hydroksylowych zgodnie z równaniami:



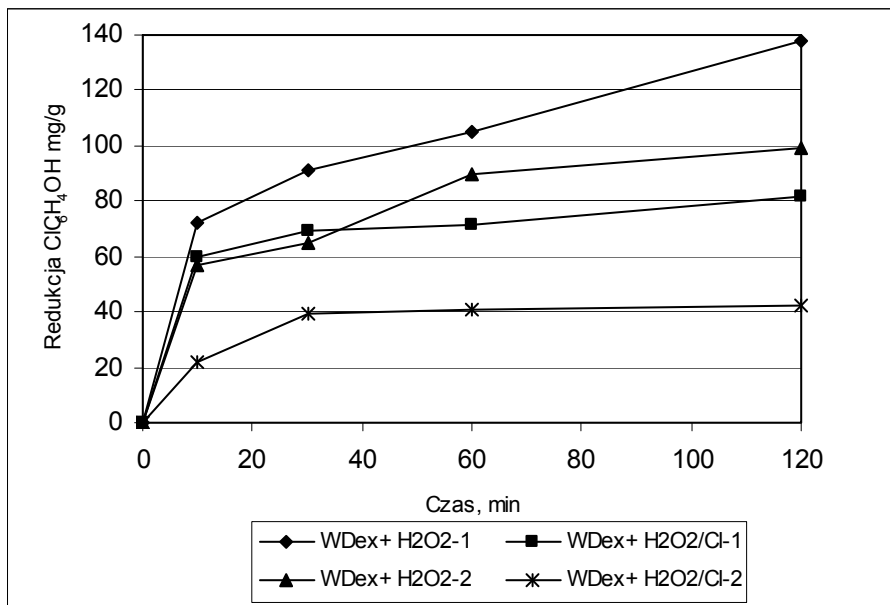
przyjęto, że liczba dechloracji może być z powodzeniem wykorzystana do oceny przydatności węgla aktywnych do usuwania zanieczyszczeń organicznych poprzez ich symultaniczną sorpcję i utlenienie. Wykazano, że za przebieg reakcji rozkładu nadtlenu wodoru z utworzeniem rodniki-

ków hydroksylowych odpowiedzialne są centra zasadowe (najprawdopodobniej centra zasadowe Lewis'a). Natomiast centra kwasowe (grupy kwasowe) odpowiedzialne za przyłączanie elektronów redukują zdolności katalityczne węgla aktywnych.

W oparciu o wyniki badań, prowadzone z wykorzystaniem węgla aktywnych o zróżnicowanych zdolnościach sorpcyjnych, przedstawione w pracach [21,22,64] wykazano, że im lepszy sorbent i bardziej zasadowy węgiel, a jednocześnie charakteryzujący się mniejszą liczbą dechloracji i większą liczbą jodową, tym efektywniej przebiega usuwanie zanieczyszczeń organicznych z roztworu wodnego w symultanicznym procesie sorpcji i utleniania. Z uwagi na to, że zarówno sorpcyjne jak i katalityczne właściwości węgla aktywnych są ważne można wnioskować, że procesy sorpcji i utleniania zachodzą równocześnie, a substancja musi być zaadsorbowana aby była utleniona. Spośród badanych węgla aktywnych najlepsze zdolności sorpcyjne w stosunku do fenoli i ich pochodnych oraz właściwości katalityczne posiadał węgiel aktywny WDex o największej zasadowości i najlepszej zdolności do dechloracji. Stwierdzono również, że efektem kontaktu utleniacza z węglem aktywnym jest zarówno zmiana struktury porowatej (w szczególności zmniejszenie powierzchni właściwej) jak i chemizmu powierzchni (wzrost kwasowości) pod wpływem rodników hydroksylowych. Na skutek utlenienia węgle aktywne zmieniają zarówno swoje zdolności sorpcyjne względem poszczególnych związków organicznych, jak i katalityczne, co nie jest korzystne z punktu widzenia możliwości ich wykorzystania w symultanicznym procesie usuwania związków organicznych drogą sorpcji i/lub utleniania.

Szczegółowe badania dotyczące usuwania p-chlorofenolu z roztworu w obecności węgla aktywnego WDex oraz nadtlenu wodoru opisano w pracy [19]. Skuteczność procesu oceniano na podstawie zmian stężenia p-chlorofenolu jak i ilości jonów chlorkowych, których obecność w roztworze wskazuje na jego utlenienie (WDex + H₂O₂/Cl-1, WDex + H₂O₂/Cl-2). Analizując otrzymane wyniki badań, przedstawione na rysunku 3, stwierdzono, że w układzie reakcyjnym węgiel aktywny-nadtlenek wodoru WDex/H₂O₂-1 w czasie trwania reakcji wynoszącym 10 min obserwuje się 31% ubytek p-chlorofenolu (72 mg/g). Z tej ilości utlenieniu ulega 83% (na co wskazuje ilość pojawiających się w roztworze jonów chlorkowych) a pozostała część (17%) usuniętego p-chlorofenolu pozostała zaadsorbowana na węglu aktywnym. Wydłużenie czasu

reakcji do 30 min skutkuje usunięciem 91 mg/g p-chlorofenolu z czego 76% uległo utlenieniu a reszta została zaadsorbowana na węglu.



Rys. 4. Porównanie ilości usuniętego z roztworu p-chlorofenolu na 1 g węgla aktywnego WDex w obecności nadtlenku wodoru w dwóch kolejnych cyklach WDex/H₂O₂ -1 i WD extra/H₂O₂-2 z ilością utlenionego p-chlorofenolu oszacowanej na podstawie stężenia jonów Cl⁻ w roztworze WD extra/H₂O₂/Cl-1 i WDex/H₂O₂/Cl-2 [19]

Fig. 4. The comparison of the amount of p-chlorophenol removed from the solution for 1 g of activated carbon WDex in the presence of hydrogen peroxide at two consecutive stages WDex/H₂O₂ -1 and WD extra/H₂O₂-2 with the amount of oxidised p-chlorophenol determined from the concentration of Cl⁻ ions in the solution WD extra/H₂O₂/Cl-1 and WDex/H₂O₂/Cl-2 [19]

Wykorzystując pozostały po pierwszym etapie badań węgiel aktywny ponownie do usuwania kolejnej porcji p-chlorofenolu z roztworu w obecności H₂O₂ (wyniki oznaczone jako WDex/H₂O₂-2 i WDex/H₂O₂/Cl-2 na rysunku 4) stwierdzono zdecydowanie niższą skuteczność tego procesu. Ilość usuniętego p-chlorofenolu jest ok. 35% niższa niż w pierwszym cyklu, co można wyjaśnić częściowym zablokowaniem powierzchni węgla zaadsorbowanym i nieutlenionym p-chlorofenolem.

Analiza przebiegu reakcji wskazuje, że w powtórny symultanicznym procesie udział usuwania p-chlorofenolu z roztworu poprzez sorpcję jest większy i po 120 minutach wynosi 57%. Uzyskane wyniki wskazują, że w zadanych warunkach zachodzi zarówno sorpcja jak i utlenianie substancji ale ilość utleniacza była zbyt mała aby utlenić całość adsorbentu. Przeprowadzone badania uzupełniające, w których w celu utlenienia zaadsorbowanego p-chlorofenolu wykorzystano reagent Fentona wykazały, że i w tym przypadku nie uzyskuje się całkowitej regeneracji węgla aktywnego. Niemniej jednak należy podkreślić, że niezależnie od zastosowanego czynnika utleniającego możliwe było ponowne wykorzystanie węgla aktywnego, a ilość skutecznie usuniętego z roztworu p-chlorofenolu była większa niż w przypadku gdyby prowadzono tylko sorpcję czy też tylko utlenianie jako procesy jednostkowe.

7. Wykorzystanie AOP do utleniania zaadsorbowanych związków organicznych

Przydatność procesu utleniania związków organicznych z wykorzystaniem rodników hydroksylowych powstających na powierzchni węgla aktywnego potwierdzają badania regeneracji zużytych węgla aktywnych nasyconych związkami organicznymi. Jedną z pierwszych prac były badania Shende i Mahajani [73], którzy z powodzeniem wykorzystali mokre utlenianie powietrzem do regeneracji węgla aktywnego nasyconego barwnikami. W pracach Toledo i in. [80] oraz Hulinga i in. [33,34] wykorzystano odczynnik Fentona do regeneracji węgla aktywnych nasyconych związkami organicznymi z grupy chloroorganicznych i eterów. Badania Toledo i in. [80] obejmowały regenerację węgla aktywnego nasyconego chlorobenzenem. W pracy zaobserwowano, że reagent Fentona był bardzo wydajny w utlenianiu zaadsorbowanych na powierzchni węgla aktywnego związków organicznych. W warunkach reakcji tzn. przy stosunku molowym związek organiczny/H₂O₂/Fe wynoszący 1/25/0.6, w temperaturze pokojowej, zaobserwowano po 2 godz. reakcji konwersję 100% tetra-chloroetyleny, 99% chloroformu, 99% 1,2-dichloropropanu, 90 % chlorobenzenu. Badania mechanizmu rozkładu zaadsorbowanych substancji jednoznacznie wskazują że węgiel aktywny promuje dekompozycję H₂O₂ poprzez formowanie rodników OH[•] w sąsiedztwie zaadsorbowanych związków organicznych powodując ich mineralizację.

Interesujące badania dotyczące regeneracji węgla aktywnego nasyconego eterem tert-butylo-metylowym MTBE zostały przedstawione przez Hulinga i in. [33]. Stwierdzono, że wydajność regeneracji w przypadku węgla aktywnego nasyconego eterem MTBE (0,21 mg/g) wynosiła 91%. Co więcej stwierdzono, że zwiększona po regeneracji ilość żelaza poprawia zdolności sorpcyjne węgla. Jednocześnie zaobserwowano, że w układzie reakcyjnym nie pojawiły się produkty uboczne utleniania MTBE odczynnikiem Fentona (tert-butyloaceton i aceton) jakie występują w przypadku gdy reakcja ta zachodzi w roztworze wodnym bez udziału węgla aktywnego.

Przedstawione przez Georgia i Kopinke [30] wyniki badań nad wpływem nadtlenu wodoru na właściwości węgla aktywnego oraz wydajność regeneracji węgla nasyconych trichloroetylenem (TCE), eterem metylo-tertbutylo-metylowym (MTBE) oraz 2,4,5-trichlorofenolem (TCP) wskazują, że rozkład H_2O_2 w obecności/na powierzchni węgla aktywnego zachodzi zgodnie z kinetyką reakcji I rzędu. Zmniejszenie szybkości rozkładu H_2O_2 w przypadku węgla nasyconych została przypisana zmniejszeniu się ilości miejsc aktywnych na powierzchni węgla niezbędnych do tego procesu. Wykazano, że miejscami tymi mogą być zarówno powierzchniowe grupy funkcyjne jak i obecność metali/heteroatomów.

Badania dotyczące usuwania fenolu zaadsorbowanego na węglu aktywnym z wykorzystaniem zaawansowanego utleniania były prowadzone przez Álvarezę i in. [1]. Wykazano, że efektem działania ozonu jest regeneracja węgla aktywnych nasyconych fenolem przy czym o skuteczności regeneracji decydują właściwości węgla aktywnego, co potwierdza ich katalityczną rolę w tym procesie.

W badaniach [23,24] poświęconych poszukiwaniu skutecznej metody usuwania związków organicznych z powierzchni zużytego katalizatora Pallad/węgiel aktywny (Pd/AC) zaproponowano utlenienie zanieczyszczeń organicznych wykorzystując metody pogłębionego utleniania. Wykazano, że skuteczną metodą regeneracji katalizatora jest utlenianie zaadsorbowanych związków organicznych za pomocą mieszaniny O_3/H_2O_2 i następnie redukcji związków palladu (głównie tlenków) do wolnego Pd za pomocą wodoru. Na przykładzie testowej reakcji redukcji kwasu cynamonowego wykazano, że katalityczna aktywność zregenerowanego katalizatora jest porównywalna do aktywności katalizatora świeżego i może być on z powodzeniem stosowany w reakcjach uwodornienia.

8. Podsumowanie

Coraz wyższe wymagania stawiane oczyszczonym ściekom przemysłowym wymuszają stosowanie coraz skuteczniejszych metod oczyszczania. Zróżnicowany i zmieniający się skład tych ścieków, wprowadzanie wciąż nowych substancji sprawia, że konwencjonalne metody oczyszczania nie są wystarczająco skuteczne i poszukuje się wciąż nowych rozwiązań. Ze względów ekonomicznych powinny to być rozwiązania proste, nie wymagające rozbudowanych instalacji, zapewniające odpowiedni stopień redukcji zanieczyszczeń w krótkim czasie, a jednocześnie tanie. Wśród szeregu rozwiązań coraz więcej uwagi poświęca się wykorzystaniu do tego celu zarówno sorpcji, jak i metod pogłębionego utleniania (AOP). Zainteresowanie tymi metodami wynika z ich wysokiej skuteczności usuwania związków organicznych z roztworów wodnych. Cechą charakterystyczną metod AOP jest generowanie w środowisku reakcji wysoce reaktywnych rodników hydroksylowych OH^* reagujących praktycznie ze wszystkimi związkami organicznymi powodując ich rozkład na prostsze cząsteczki lub prowadząc do całkowitego utlenienia. Natomiast sorpcja, szczególnie sorpcja na węglach aktywnych, jest jedną z najskuteczniejszych metod usuwania związków organicznych poprzez ich fizykochemiczne oddziaływanie z powierzchnią sorbentu, co jest wynikiem rozbudowanej struktury porowatej oraz właściwości chemicznych powierzchni.

Jak wykazano, na przykładzie fenoli zarówno zaawansowane utlenianie związków organicznych, szczególnie z wykorzystaniem reagenta Fentona, jak i usuwanie tych substancji drogą sorpcji na węglach aktywnych jest dobrze rozpoznane, opisane w literaturze i znajduje zastosowanie na skalę przemysłową. Niemniej jednak metody te mają również swoje ograniczenia. Poważną wadą metod AOP jest stosowanie znacznych ilości utleniaczy jak i możliwość powstawania produktów pośrednich utlenienia, co w konsekwencji prowadzi do zwiększenia ilości ścieków oraz dodatkowych kosztów. Natomiast zastosowanie węgla aktywnych napotyka na duże trudności z uwagi na ich cenę, koszty instalacji jak i koszty eksploatacji z uwzględnieniem unieszkodliwiania zużytych węgla.

Korzystną alternatywą dla regeneracji zużytych węgla aktywnych wykorzystywanych jako sorbenty zanieczyszczeń organicznych z roztworów wodnych poprzez utlenianie zaadsorbowanych substancji jest

bezpośrednie utlenianie substancji organicznych z wykorzystaniem AOP w obecności węgla aktywnych. W tym przypadku równocześnie zachodzi proces sorpcji-utleniania-regeneracji węgla aktywnego, przy czym węgiel aktywny pełni w tym procesie zarówno rolę sorbentu jak i katalizatora reakcji rozkładu nadtlenu wodoru z utworzeniem rodników hydroksylowych OH[•]. Wykazano, że usuwanie związków organicznych z roztworów wodnych z wykorzystaniem węgla aktywnych oraz czynników utleniających zaliczanych do AOP jest procesem skuteczniejszym, niż gdyby procesy utleniania i sorpcji realizowane były oddzielnie. O przydatności węgla aktywnych do usuwania związków organicznych w symultanicznym procesie decydują zarówno ich właściwości sorpcyjne jak i katalityczne. Węgłe aktywne powinny mieć charakter zasadowy, dużą powierzchnię właściwą i objętość porów oraz liczbę jodową, a także wysoką zdolność dechloracji.

Literatura

1. **Alvarez, P.M., Beltran, F.J., Gomez-Serrano, V., Jaramillo, J. and Rodriguez E.M.:** *Comparison between thermal and ozone regenerations of spent activated carbon exhausted with phenol*, Water Res., 38, 2155–2165 (2004).
2. **Bansal R.Ch., Goyal M.:** *Activated Carbon Adsorption*. Taylor & Francis Group. Boca Raton - London - New York - Singapore (2005).
3. **Barbusiński K.:** *Intensyfikacja procesu oczyszczania ścieków i stabilizacji osadów nadmiernych z wykorzystaniem odczynnika Fentona*, Wyd. Politechniki Śląskiej, Gliwice (2004).
4. **Barbusiński K., Majewski J.:** *Discoloration of azo dye Acid Red 18 by Fenton reagent in the presence of iron powder*, Polish J. Environ. Studies, 12, 151–155 (2003).
5. **Barbusiński K.:** *Modyfikacje reakcji Fentona z zastosowaniem nadtlenu wapnia i magnezu*, Studia – Rozprawy – Monografie, Prace Naukowe Głównego Instytutu Górnictwa, 869, Katowice (2006).
6. **Barbusiński K.:** *Oczyszczanie ścieków przemysłowych metodami katalitycznymi z wykorzystaniem nadtlenu wodoru*, Chemik, 2, 31–36 (2001).
7. **Barkiewicz B., Umiejewska K.:** *Oczyszczanie ścieków przemysłowych*, Wydawnictwo Naukowe PWN (2010).
8. **Bayarri B., Gonzalez O., Maldonado I., Gimenez J., Esplugas S.:** *Comparative study of 2,4-dichlorophenol degradation with different advanced oxidation processes*, J. Sol. Energy Eng., 129, 60–67 (2006).

9. **Benitez F. J., Beltrán-Heredia J., González T., Real F.:** *Kinetics of the elimination of vanillin by UV radiation catalyzed with hydrogen peroxide*, Fresen. Environ. Bull., 7, 726–733 (1998).
10. **Benítez F. J., Beltrán-Heredia J., Acero J. L.:** *Oxidation of vanillic acid as a model of polyphenolic compounds in olive oil waste waters III. Combined UV radiation hydrogen peroxide oxidation*, Toxicol. Environ. Chem., 56, 199–210 (1996).
11. **Bezak-Mazur E., Adamczyk D.:** *Adsorpcja barwników na świeżym i zre-generowanym węglu WD-extra*, Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 13, 951–971 (2011).
12. **Bilińska L., Ledakowicz S.:** *Możliwości wykorzystania technik pogłębio-nego utleniania – AOP do oczyszczania ścieków włókienniczych (barwiar-skich) w warunkach przemysłowych*, Informator Chemika Kolorysty, 17, 21–35 (2011).
13. **Biń A.K., Zieliński J.:** *Chemiczna degradacja zanieczyszczeń w ściekach przemysłowych*, Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environ-ment Protection), 2, 383–405 (2000).
14. **Biniak S., Trykowski G., Pakuła M., Świątkowski A., Malinowska Z., Popiel S.:** *Effects of ozone dissolved in water on physicochemical proper-ties of activated carbon applied in drinking water treatment*, Adsorp. Sci.Technol., 28, 521–531 (2010).
15. **Boehm H.P.:** *Chemical identification of surface groups*, Adv.Catalysis, 16, 179–274 (1966).
16. **Buczek B., Czepirski L.:** *Adsorbenty węglowe – surowce, otrzymanie, zastosowanie*, Gospodarka Surowcami Mineralnymi, 17, 29–61 (2001).
17. **Charmisnof P.N.:** *Carbon adsorption handbook*, Ann Arbor Science Publishers Inc., (1978)
18. Chemical Abstract System Registry, American Chemical Society (2014).
19. **Dąbek L., Ozimina E., Picheta-Oleś A.:** *Applying the combined process-es of sorption and oxidation to remove organic compounds from an aque-ous environment using the example of p-chlorophenol*, Ecol. Chem. Eng. A., 19, 275–286 (2012).
20. **Dąbek L., Ozimina E., Picheta-Oleś A.:** *Assessing the influence of the presence of heavy metals adsorbed on activated carbon on the efficiency of degradation of phenol using selected oxidizing agents*, Ecol. Chem. Eng. S, 19, 249–257 (2012).
21. **Dąbek L., Ozimina E., Picheta-Oleś A.:** *Badania nad usuwaniem barw-nych związków organicznych ze ścieków z przemysłu włókienniczego*, Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 15, 901–913, 2013.

22. **Dąbek L., Ozimina E., Picheta-Oleś A.:** *Sorptive and catalytic properties of activated carbon used for the removal of crystal violet from an aqueous solution in the presence of hydrogen peroxide*, Ecol. Chem. Eng. A., 17, 1423–1433 (2010).
23. **Dąbek L., Świątkowski A., Dziaduszek J.:** *Regeneracja zużytych katalizatorów pallad-węgiel aktywny*, Patent 215431, 25.03.2013r.
24. **Dąbek L., Świątkowski A., Dziaduszek J.:** *Usuwanie substancji dezaktywujących z powierzchni zużytego katalizatora węgiel aktywny-Pd*, Przem. Chem., 86, 2–4 (2007).
25. **De Luis A., Lombraña J. I., Varona F., Menéndez A.:** *Kinetic study and hydrogen peroxide consumption of phenolic compounds oxidation by Fenton's reagent*, Korean J. Chem. Eng., 26, 48–56 (2009).
26. **Dębowski Z.:** *Kryteria doboru węgla aktywnego do oczyszczania wody*, Prace Naukowe Głównego Instytutu Górnictwa, 792, Katowice (1994).
27. **Deryło-Marczewska A., Błachnio M., Marczewski A.W., Świątkowski A., Tarasiuk B.:** *Adsorption of selected herbicides from aqueous solutions on activated carbon*, J. Therm. Anal. Calorim., 101, 785–794 (2010).
28. **Dubin M.M.:** *Adsorption properties and microporous structure of carbonaceous adsorbents*, Carbon, 25, 593–598 (1987).
29. **Fung P.C., Poon C.S., Chu C.W., Tsui S.M.:** *Degradation kinetics of reactive dye by UV/H₂O₂/US process under continuous mode operation*, Water Sci. Technol., 44, 67–72 (2001).
30. **Georgi A., Kopinke F.D.:** *Interaction of adsorption and catalytic reactions in water decontamination processes. Part I: Oxidation of organic contaminants with hydrogen peroxide catalyzed by activated carbon*, Appl.Catal.B-Environmental, 58, 9–18 (2005).
31. **Huang H. H., Lu M. C., Chen J. N., Lee C. T.:** *Catalytic decomposition of hydrogen peroxide and 4-chlorophenol in the presence of modified activated carbons*, Chemosphere, 51, 935–943 (2003).
32. **Huang Y.H., Chou S., Perng M.G., Huang G.H., Cheng S.S.:** *Case study on the bioeffluent of petrochemical wastewater by electro-Fenton method*, Water Res., 39, 145–149 (1999).
33. **Huling S.G., Jones P.K., Ela W.P., Arnold R.G.:** *Repeated reductive and oxidative treatments on granular activated carbon*, J.Environ.Eng., 131, 287–297 (2005).
34. **Huling, S.G., Jones, P.K., Ela, W.P., Arnold R.G.:** *Fenton-driven chemical regeneration of MTBE-spent GAC*, Water Res., 39, 2145–2153 (2005).
35. **Ince N. H., Apikyan I. G.:** *Combination of activated carbon adsorption with lightenhanced chemical oxidation via hydrogen peroxide*, Water Res., 34, 4169–4176 (2000).
36. **Jankowska H., Świątkowski A., Choma J.:** *Węgiel aktywny*, WNT, Warszawa (1985).

37. **Jankowska H., Świątkowski A., Sarostin L., Ławrinienko-Omicynska J.:** *Adsorpcja jonów na węglu aktywnym*, Wydawnictwo PWN, Warszawa (1991)
38. **Jans U., Hoigne J.:** *Activated carbon and carbon black catalyzed transformation of aqueous ozone into OH-radicals*, *Ozone Sci. Eng.*, 20, 67–90 (1998).
39. **Karci A., Arslan-Alaton I., Olmez-Hanci T., Bekbolet M.:** *Transformation of 2,4-dichlorophenol by H₂O₂/UV-C, Fenton and photo-Fenton processes: Oxidation products and toxicity evolution*, *J. Photochem. Photobiol.*, A 230, 65–73 (2012).
40. **Koziorowski B.:** *Oczyszczanie ścieków przemysłowych*, WNT, Warszawa (1980).
41. **Krzemińska D., Neczaj E., Parkitna K.:** *Zastosowanie reakcji Fentona do wspomagania biologicznego oczyszczania ścieków z przemysłu mleczarskiego*, *Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection)*, 15, 2381–2397 (2013).
42. **Ksycińska-Rębiś E., Lach J., Okoniewska E.:** *Wpływ modyfikacji węgla aktywnego na jego zdolności sorpcyjne w stosunku do fenolu*, V Konferencja Naukowo-Techniczna Węgiel aktywny w ochronie środowiska i przemysłu, Politechnika Częstochowska, 160–168, Białowieża (2006).
43. **Kucharska M., Naumczyk J.:** *Degradation of selected chlorophenols by advanced oxidation processes*, *Environment Protection Engineering*, 35, 47–55 (2009).
44. **Kuśmierk K., Sankowska M., Świątkowski A.:** *Kinetic and equilibrium studies of simultaneous adsorption of monochlorophenols and chlorophenoxy herbicides on activated carbon*, *Desalin. Water Treat.*, 52, 178–183 (2014).
45. **Kuśmierk K., Świątkowski A., Syga P., Dąbek L.:** *Influence of chlorine atom number in chlorophenols molecules on their adsorption on activated carbon*, *Fresenius Environ. Bull.*, 23, 947–951 (2014).
46. **Kuśmierk K., Świątkowski A.:** *Usuwanie 4-chlorofenolu z wody metodami pogłębionego utleniania opartymi na nadtlenu wodoru*, *Przem. Chem.*, 91, 2422–2424 (2012).
47. **Lach J., Okoniewska E., Stepnia L., Ociepa-Kubicka A.:** *The influence of modification of activated carbon on adsorption of Ni(II) and Cd(II)*, *Desalin. Water Treat.*, 52, 3979–3986 (2014).
48. **Lach J.:** *Wpływ sposobu modyfikacji węgla aktywnych na adsorpcję metali ciężkich*, Wyd. Politechniki Częstochowskiej, (2011).
49. **Ledakowicz S., Olejnik D., Perkowski j., Segota H.:** *Wykorzystanie procesów pogłębionego utleniania do rozkładu niejonowego środka powierzchniowo czynnego Tryton X-114*, *Przem. Chem.*, 80, 453–459 (2001).

50. **Lorenc-Grabowska E., Gryglewicz G., Diez M.A.:** *Kinetics and equilibrium studies of phenol adsorption on nitrogen-enriched activated carbons*, Fuel, 114, 235–243 (2013).
51. **Lorenc-Grabowska E., Gryglewicz G., Machnikowski J.:** *p-chlorophenol adsorption on activated carbons with basic surface properties*, Appl. Surf. Scie., 256, 4480–4487 (2010).
52. **Madela M., Dębowski Z.:** *Sorpcja fenolu ze ścieków koksowniczych na granulowanych węglach aktywnych*, V Konferencja Naukowo-Techniczna Węgiel aktywny w ochronie środowiska i przemyśle, Politechnika Częstochowska, 145–151, Białowieża (2006).
53. **Madela M., Okoniewska E.:** *Badania bioregeneracji węgla aktywnego nasyconego fenolem*, V Konferencja Naukowo-Techniczna Węgiel aktywny w ochronie środowiska i przemyśle, Politechnika Częstochowska, 152–159, Białowieża (2006).
54. **Magee V.:** *The Application of Granular Active Carbon for Dechlorination of Water Supplies*, Proc. Soc. Water Treat. Exam., 5, 17–40 (1956).
55. **Magne P., Walker P.L. Jr.:** *Phenol adsorption on activated carbons: Application to the regeneration of activated carbons polluted with phenol*, Carbon, 24, 101–107 (1986).
56. **Methatham T., Lu M.C., Ratanatamskul C.:** *Removal of 2,4-dichlorophenol as herbicide's by-product by Fenton's reagent combined with an electrochemical system*, Desalin. Water Treat., 32, 42–48 (2011).
57. **Mikulka M.:** (pod red.), *Charakterystyka technologiczna przemysłu włókienniczego w Unii Europejskiej*, Ministerstwo Środowiska, dostępne na stronie www.ippc.mos.gov.pl, Warszawa (2003).
58. **Moreno-Castilla C.:** *Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials*, Carbon, 42, 83–94 (2004).
59. **Nawrocki J., Bitozor S.:** red., *Uzdatnianie wody. Procesy chemiczne i biologiczne*, PWN, Warszawa-Poznań (2000).
60. **Oller I., Malato S., Sánchez-Pérez J. A.:** *Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination - A review*, Sci. Total Environ., 409, 4141–66 (2011).
61. **Paillard H.:** *Process for the oxidation of organic micropollutants in water using the O₃/H₂O₂ combination*, US 5364537 A (1994).
62. **Pera-Titus M., Garcia-Molina V., Banos M., Jimenez J., Esplugas S.:** *Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review*, Appl. Catal. B: Environ., 47, 219–256 (2004).
63. **Pérez M., Torrades F., Domènech X., Peral J.:** *Fenton and photo-Fenton oxidation of textile effluents*, Water Research, 36, 2703–2710 (2002).
64. **Picheta-Oleś A.:** *Usuwanie wybranych związków organicznych ze ścieków przemysłowych przy symultanicznym prowadzeniu sorpcji i pogłębionego utleniania*, Politechnika Świętokrzyska (2014).

65. **Rastogi, A., Al-Abed, S.R., Dionysiou, D.D.:** *Effect of inorganic, synthetic and naturally occurring chelating agents on Fe(II) mediated advanced oxidation of chlorophenols*, Water Res., 43, 684–694 (2009).
66. Rocznik Statystyczny Rzeczypospolitej Polskiej 2014, Zakład Wydawnictw Statystycznych Warszawa, ISSN 1506-0632
67. Roskill Reports Expanding the World's Knowledge of Metals and Minerals Markets, 2013
68. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 18 listopada 2014r. r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego, Dz.U.2014 nr 0 poz. 1800 2014.12.31
69. **Rüffer H., Rosenwinkel K.-H.:** *Oczyszczanie ścieków przemysłowych*, Poradnik Wyd. Pierwsze, Ofic. Wyd. Projprzem-EKO Bydgoszcz (1998).
70. **Sanchis S., Polo A.M., Tobajas M., Rodriguez J.J., Mohedano A.F.:** *Degradation of chlorophenoxy herbicides by coupled Fenton and biological oxidation*, Chemosphere, 93, 115–122 (2013).
71. **Sankowska M., Świątkowski A.:** *Kinetic and equilibrium studies of simultaneous adsorption of monochlorophenols and chlorophenoxy herbicides on activated carbon*, Desalin. Water Treat., 2013 (DOI: 10.1080/19443994.2013.780984).
72. **Santos V.P., Pereira M.F.R., Faria P.C.C., Órfão J.J.M.:** *Decolourisation of dye solutions by oxidation with H₂O₂ in the presence of modified activated carbons*, J.Hazard.Mater., 162, 736–742 (2009).
73. **Shende, R.V., Mahajani, V.V.:** *Wet oxidative regeneration of activated carbon loaded with reactive dye*, Waste Manage., 22, 73–83 (2002).
74. **Stoeckli H.F.:** *Microporous carbons and their characterization: The present state of the art*, Carbon, 28, 1–6 (1990).
75. **Świdarska R., Czerwińska M., Kutz R.:** *Utlenianie zanieczyszczeń organicznych za pomocą odczynnika Fentona*. Zesz. Nauk. Politechniki Koszalińskiej, 22, 1–12, Koszalin (2005).
76. **Tao Zhou, Teik-Thye Lim, Xiaohua Lu, Yaozhong Li, Fook-Sin Wong:** *Simultaneous degradation of 4CP and EDTA in a heterogeneous Ultrasound/Fenton like system at ambient circumstance*, Sep. Purif. Technol., 68, 367–374 (2009).
77. **Terzyk A.P., Rychlicki G., Gauden P.A., Kowalczyk P.:** *The effect of carbon surface chemical composition on the mechanism of phenol adsorption from aqueous solutions*, (in:) Water Encyclopedia, Volume Oceanography; Meteorology; Physics and Chemistry; Water Law; and Water History Art and Culture, Willey 404–408 (2005).

78. **Terzyk A.P., Rychlicki G.:** *Mechanizmy adsorpcji fenoli roztworów wodnych na węglach aktywnych*, VII Krajowa Konferencja Naukowa „Węgiel Aktywny w Ochronie Środowiska i Przemysle”, Politechnika Częstochowska, 120–127, Białowieża (2006).
79. **Terzyk AP, Wiśniewski M, Gauden PA, Rychlicki G, Furmaniak S.:** *Carbon surface chemical composition in para-nitrophenol adsorption determined under real oxic and anoxic conditions*, *J. Colloid Interface Sci.*, 320, 40–51 (2008).
80. **Toledo L.C., Silva A.C.B., Augusti R., Lago R.M.:** *Application of Fenton's reagent to regenerate activated carbon saturated with organochloro compounds*, *Chemosphere*, 50, 1049–1054 (2003).
81. **Wąsowski J., Piotrowska A.:** *Rozkład organicznych zanieczyszczeń wody w procesach pogłębionego utleniania*, *Ochrona Środowiska*, 85, 27–32 (2002).
82. **Zarzycki R.** (red.): *Zaawansowane techniki utleniania w ochronie środowiska*. Polska Akademia Nauk, Łódź (2002).

Application of Sorption and Advanced Oxidation Processes for Removal of Phenols from Aqueous Solutions

Abstract

The removal of organic contaminants such as aliphatic and aromatic hydrocarbons, phenols and related compounds, halogenated compounds, polycyclic aromatic hydrocarbons, aldehydes, ketones, acids, detergents, fats, dyes etc. from water and sewage is still an interesting and significant problem in environmental engineering. Both household and industrial waste is a source of organic contaminants in the environment. Higher and higher requirements regarding treated waste that is directed to water or the ground require constant development of the waste treatment process. The literature data and implemented solutions indicate that more and more attention is now paid to the use of sorption and advanced oxidation processes for the removal of organic compounds.

The highest significance and application among available sorbents has activated carbon. The sorption properties of activated carbon are dependent on its porous structure, produced by the system of interconnected macro-, meso- and micropores as well as the chemical composition of the surface resulting from the presence of oxygen functional groups. Activated carbon is especially useful as sorbents of phenol and chlorophenol. It has been shown that the adsorption ability of activated carbon depends on the specific surface area, porosity and surface chemical composition. High affinity of phenol to the surface of activated carbon is related to the creation of donor-acceptor complexes between alkaline locations on the sorbent's surface and the aromatic ring. Oxidation of

activated carbon's surface leading to increased acidity lowers the sorption capacity of activated carbon. While the presence of metals increases the sorption capacity of activated carbon in relation to phenol due to the donor-acceptor interaction of metal-electrons of π aromatic ring in the phenol particle.

Another method of successful oxidation of phenols is their oxidation especially with the AOP methods (Advanced Oxidation Processes). A characteristic feature of these methods is oxidation of generally all organic compounds to CO_2 , H_2O and inorganic compounds with the use of the hydroxyl radical OH^* (generated in the solution) of extremely high oxidising potential of 2,8 V. Phenols and the related compounds quite easily undergo oxidation, especially with Fenton and photo-Fenton reactions

Both sorption and oxidation of organic compounds (including phenols) with AOP methods have advantages (high output and efficiency) and disadvantages (treatment of used sorbents, significant use of oxidants and increased sewage volume). In order to focus on the advantages of sorption and advanced oxidation while limiting their disadvantageous effect a combination of these two processes is considered. In this case the removal of contaminants is arranged as a two- or one-stage process. In the first one the removal of organic compounds covers sorption and then oxidation of the adsorbed substances with the use of AOP, which leads to a simultaneous regeneration of activated carbon. While in the latter case simultaneous sorption and oxidation of organic compounds is considered. In these both cases activated carbon acts as a sorbent of organic compounds and catalyst in the production of hydroxyl radicals OH^* which are responsible for oxidation of organic compounds both in the solution and adsorbed on the activated carbon. It has been proven that in the presence of activated carbon in the environment of hydrogen peroxide, oxidation occurs of such organic compounds that do not undergo oxidation with the same oxidant in the aqueous solution. The applicability of activated carbon for the simultaneous removal of organic compounds is dependent on both their sorption and catalytic properties. Activated carbon should be alkaline, have high specific volume, pores' volume, iodine number and significant dechlorination ability.

The applicability of oxidation of organic compounds with the use of hydroxyl radicals created on the surface of activated carbon for regeneration of the used sorbents has also been proven.

Słowa kluczowe:

fenol, chlorofenol, węgiel aktywny, utlenianie, rodnik hydroksylowy

Keywords:

phenol, chlorophenol, activated carbon, oxidation, hydroxyl radicals