

Politechnika Wrocławska
Wydział Chemiczny

ROZPRAWA DOKTORSKA

**Adsorpcja związków organicznych
z roztworów wodnych na węglach
aktywnych**

Ewa Lorenc-Grabowska

Promotor:
Dr hab. inż. Grażyna Gryglewicz
profesor nadzwyczajny Politechniki Wrocławskiej

Wrocław 2005

Mojej córce Wiktorii

*Za wiele cennych wskazówek i rad, za
cierpliwość i życzliwość składam
najserdeczniejsze podziękowanie Pani
Profesor Grażynie Gryglewicz.*

*Za możliwość pracy w bardzo
serdecznej atmosferze chciałabym
również podziękować Członkom Zakładu
Węgla i Materiałów Węglowych.*

4

wymiany jonowej.....	58
5.1.3. Modyfikacja surowca związkami metaloorganicznymi itru, ceru i tytanu metodą impregnację	68
5.2. Modyfikacja charakteru chemicznego powierzchni mikroporowatego węgla aktywnego.....	74
5.3. Charakterystyka stosowanych adsorbatów	81
5.4. Adsorpcja związków organicznych na węglach aktywnych o rozwiniętej strukturze mezoporów.....	85
5.4.1. Adsorpcja czerwieni Kongo.....	86
5.4.2. Adsorpcja cyjanokobalaminy.....	92
5.4.3. Adsorpcja kwasów huminowych.....	95
5.5. Adsorpcja pochodnych fenolu na węglach aktywnych o zróżnicowanym charakterze chemicznym powierzchni.....	102
VI. Dyskusja wyników badań.....	116
VII. Wnioski.....	126
VIII. Wykaz literatury cytowanej.....	128

I. WSTĘP

Właściwości sorpcyjne materiałów węglowych były znane i stosowane już w starożytności. Hipokrates zalecał stosowanie węgla drzewnego do oczyszczania ran, a Fenicjanie używali do przechowywania wody zwęglonych baryłek drzewnych.

Obecnie węgle aktywne znajdują szerokie zastosowanie w różnych dziedzinach. Masowo wykorzystywane są do adsorpcyjnego oczyszczania powietrza, wody i odzyskiwania węglowodorów i innych związków. Na mniejszą skalę są stosowane jako katalizatory, nośniki katalizatorów i materiały do okładek kondensatorów. O powszechnym zastosowaniu węgla aktywnych zadecydowały dostępność, stosunkowo niskie koszty produkcji, a przede wszystkim rozwinięta struktura porowata i możliwość modelowania charakteru chemicznego powierzchni. Zarówno strukturę porowatą jak i charakter chemiczny powierzchni węgla aktywnego można do pewnego stopnia kształtować poprzez dobór odpowiedniego materiału wyjściowego, metody otrzymywania i warunków prowadzenia procesu, a także modyfikację otrzymanego produktu aktywacji.

W praktyce najczęściej wykorzystywane są adsorpcyjne właściwości węgla aktywnego. Mechanizm adsorpcji związków organicznych z wody badany jest od wielu lat, ale nadal natura procesów adsorpcji poddawana jest szerokiej dyskusji. Uważa się, że zwiększanie kwasowości powierzchni węgla zwiększa adsorpcję związków organicznych posiadających elektrododatnie grupy funkcyjne, a zmniejsza pojemność sorpcyjną węgla względem związków posiadających elektroujemne właściwości. Szczególny nacisk w badaniach położono na poznanie oddziaływań zachodzących w procesie adsorpcji pomiędzy powierzchnią węgla aktywnego a organicznymi zanieczyszczeniami. Rozważa się różne aspekty, między innymi wpływ tekstury porowatej węgla, budowy chemicznej powierzchni oraz udziału sił dyspersyjno-elektrostatycznych w oddziaływaniach adsorbat-adsorbent. Równie ważne dla określenia wydajności procesu jest poznanie kinetyki adsorpcji, która pozwala oszacować czas pracy i przydatność adsorbentu.

W prezentowanej pracy podjęto badania procesu adsorpcji wybranych związków organicznych takich jak fenole, barwniki i kwasy huminowe na węglach aktywnych o zróżnicowanej strukturze porowatej i charakterze chemicznym powierzchni.

W pierwszym etapie badań przygotowano serię mezoporowatych węgla aktywnych do adsorpcji barwników i kwasów huminowych oraz serię mikroporowatych węgla aktywnych o zróżnicowanym charakterze chemicznym powierzchni do adsorpcji fenoli.

Węgle aktywne o rozwiniętej strukturze mezoporów otrzymano na drodze karbonizacji i aktywacji parą wodną węgla kamiennych dotowanych wybranymi metalami. Do nanoszenia metali wykorzystano dwie metody. Metodę impregnacji związkami metaloorganicznymi i metodę wymiany jonowej powszechnie stosowaną dla węgla brunatnych. W przypadku

wymiany jonowej wstępne badania przeprowadzono dla węgla brunatnego.

Modyfikacja struktury chemicznej powierzchni mikroporowatego węgla aktywnego CWZ 22 przebiegała w dwóch kierunkach. Utlenianie miało na celu zwiększenie kwasowości powierzchni, a amonizacja i wygrzewanie w atmosferze inertej miały zwiększyć zasadowość powierzchni węgla.

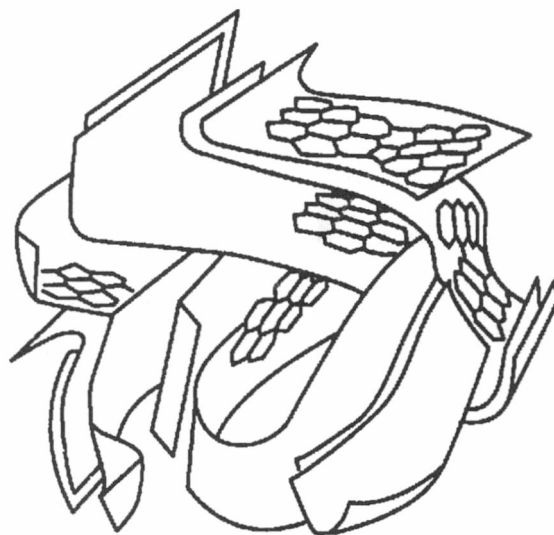
Drugim zasadniczym etapem badań było przeprowadzenie procesów adsorpcji wybranych związków organicznych z roztworów wodnych. Na otrzymanych węglach mezoporowatych, różniących się dystrybucją i objętością mezoporów, przeprowadzono adsorpcję cyjanokobalaminy, czerwieni Kongo i kwasów huminowych. Natomiast pochodne fenolu takie jak 2-chlorofenol, 4-chlorofenol, 2,4-dichlorofenol, 2,4,6-trichlorofenol i 4-nitrofenol adsorbowano na serii modyfikowanych węgli CWZ.

II. CZĘŚĆ LITERATUROWA

2.1. Węgiel aktywny

2.1.1. Struktura i chemiczna budowa powierzchni węgla aktywnego

Węgłem aktywnym określa się materiał węglowy charakteryzujący się rozwiniętą powierzchnią właściwą i porowatością. Właściwości tej klasy materiałów zdeterminowane są budową, która zależy od materiału wyjściowego oraz sposobu i warunków otrzymywania. W budowie węgla aktywnego występują niewielkie pakiety warstw grafenowych (mikrokrystalitów). Odległości międzywarstwowe w mikrokrystalitach nie są jednakowe i wahają się w granicach 0,34-0,40 nm. Na *Rysunku 2.1.* przedstawiono model budowy węgla aktywnego.



Rysunek. 2.1

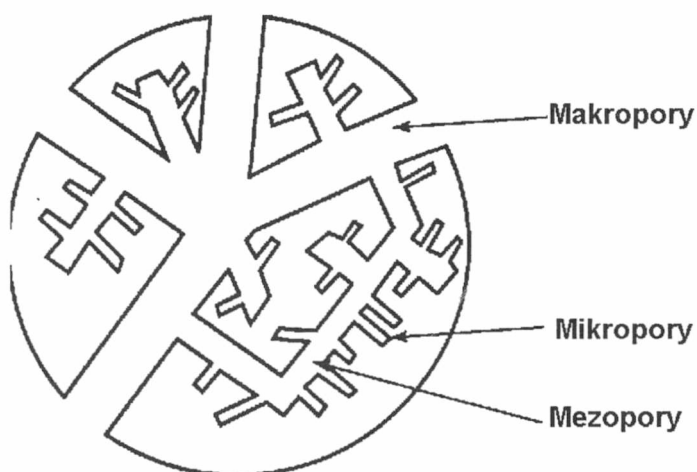
Schemat mikrokrystalitów w węglu aktywnym [1].

Typowe węgle aktywne mają zazwyczaj dobrze rozwiniętą powierzchnię wewnętrzną i pory o zróżnicowanym kształcie i wielkości. Ze względu na wielkość promienia efektywnego oraz mechanizm adsorpcji par i gazów pory zostały podzielone na trzy rodzaje: makropory, mezopory i mikropory.

- **Makropory** są to pory o szerokości większej niż 50 nm. Makropory nie odgrywają istotnej roli w procesie adsorpcji ze względu na bardzo małe powierzchnie, spełniają jednak funkcje arterii transportowych.
- **Mezopory**, nazywane są również porami przejściowymi. Zaliczane są do nich pory o szerokościach od 2 do 50 nm. Zapełnianie ich następuje zgodnie z mechanizmem kondensacji kapilarnej. Mezopory oprócz udziału w adsorpcji pełnią również rolę arterii transportowych.

- **Mikropory** są to pory o najmniejszych szerokościach, poniżej 2 nm. W mikroporach adsorpcja biegnie zgodnie z mechanizmem ich objętościowego zapełniania, a energia adsorpcji w mikroporach jest największa.

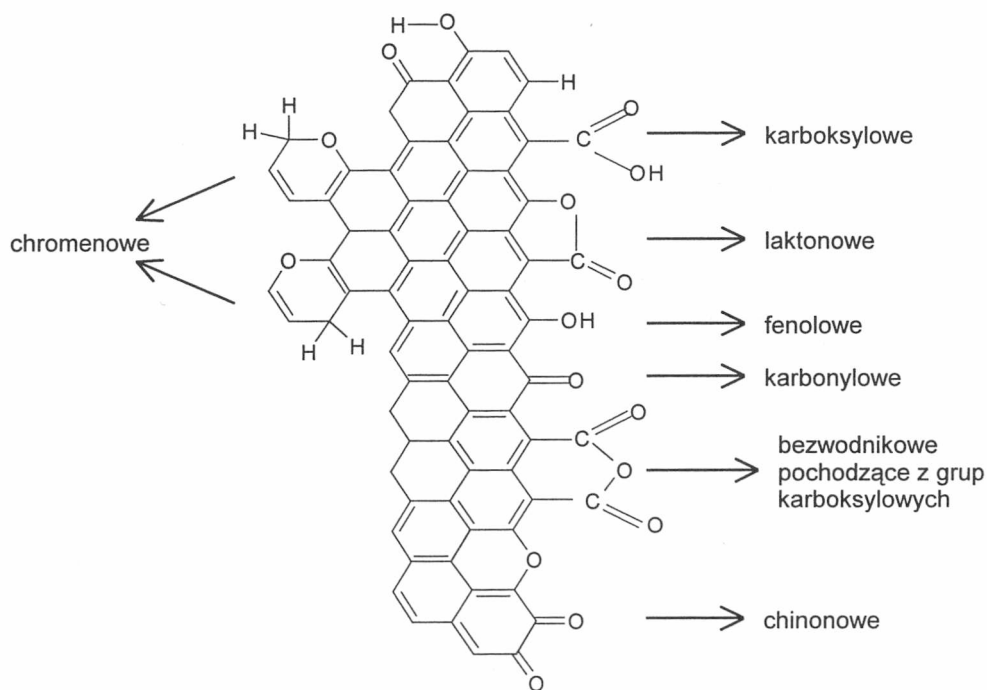
Jednym z czynników mających wpływ na kinetykę adsorpcji jest sposób wzajemnego połączenia porów. Istnieje wiele teorii na ten temat. Jedna z nich przedstawia strukturę drzewiastą, w której mezopory są odgałęzieniami makroporów, a mikropory mezoporów. Taki schemat rozgałęziania porów przedstawiono na *Rysunku 2.2*. Według innej teorii każdy z trzech rodzajów porów ma bezpośrednie połączenie z powierzchnią ziaren węgla. Taka sytuacja ma miejsce w aktywowanych włóknach węglowych.



Rysunek 2.2

Schemat układu porów w węglu aktywnym [2].

Podstawowym elementem budowy węgla aktywnego jest szkielet węglowy. Oprócz pierwiastka C w skład substancji organicznej węgla aktywnego wchodzi wodór, azot, siarka i tlen. Heteroatomy mogą być związane z peryferyjnymi atomami węgla, w przestrzeni międzykryształowej, najczęściej jednak, koncentrują się na powierzchni węgla aktywnego, gdzie występują w postaci reaktywnych grup funkcyjnych. Największe znaczenie wśród heteroatomów ma tlen, co wynika z jego stosunkowo dużej zawartości jak i sposobu wiązania z powierzchnią węgla. Powierzchniowe związki tlenowe, ze względu na charakter chemiczny zostały podzielone na dwa rodzaje: grupy o charakterze kwasowym (karboksylowe, fenolowe, karbonylowe, chinonowe, laktonowe, bezwodnikowe) oraz grupy o charakterze zasadowym (chromenowe, pironopodobne) [3,4]. Na *Rysunku 2.3* przedstawiono fragment powierzchni węgla z podstawowymi tlenowymi grupami funkcyjnymi. Występujące na powierzchni grupy funkcyjne mogą wykazywać różnice w reaktywności, co wynika z bezpośrednich oddziaływań pomiędzy sąsiadującymi grupami funkcyjnymi lub

**Rysunek 2.3**

Fragment powierzchni węgla aktywnego z tlenowymi grupami funkcyjnymi [3].

oddziaływać z π elektronami warstw grafenowych. Powierzchniowe tlenowe grupy funkcyjne mogą pochodzić od surowca wyjściowego, mogą być również wprowadzone podczas procesu otrzymywania lub na drodze utleniania węgla aktywnego.

Węgłe aktywne oprócz substancji organicznej zawierają również składniki mineralne, które nie są związane z powierzchnią węgla, oznaczane jako popiół. Zawartość popiołu jest zróżnicowana i zależy od surowca, stopnia wypalenia oraz metody otrzymywania węgla aktywnych. W węglach aktywnych z tworzyw sztucznych zawartość popiołu jest niska, 0,5-1% mas. [5], dla węgla z drewna zawartość ta wynosi 3 - 8% mas. Najwyższe zawartości popiołów, do 20% mas., posiadają węgle aktywne z węgla kopalnych [6]. Substancja mineralna znajduje się zazwyczaj w porach otwartych o większych szerokościach i można ją usunąć za pomocą kwasów nieorganicznych, na przykład kwasem solnym i fluorowodorowym. Zazwyczaj spełnia rolę inertnego balastu, jednakże w przypadku adsorpcji z roztworów wodnych może wywierać istotny wpływ na ten proces. Ponadto obecność dużej ilości składników nieorganicznych, zwłaszcza z grupy węglanów, siarczanów lub fosforanów, wywiera taki sam wpływ na właściwości powierzchni jak obecne na niej kwasowe i zasadowe grupy funkcyjne [7].

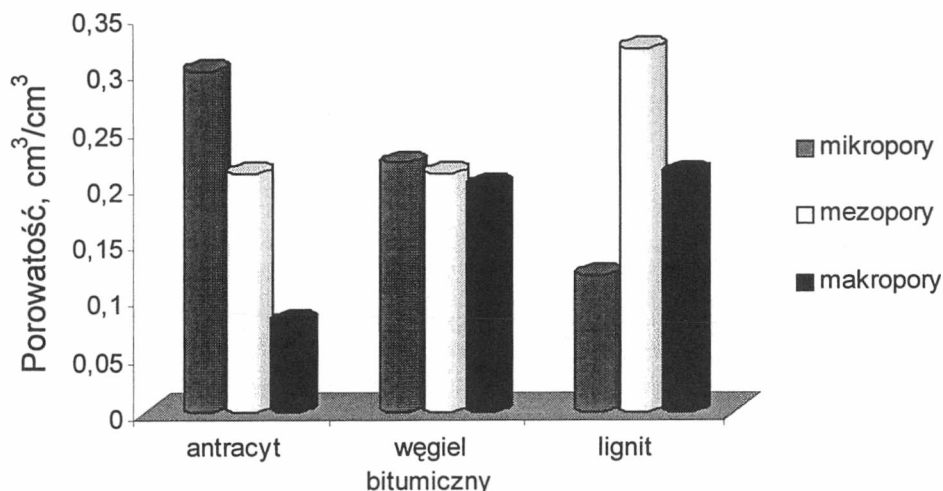
2.1.2. Otrzymywanie węgla aktywnych

Węgla aktywne otrzymywane są w postaci proszku, granul, włókien lub ziaren na drodze karbonizacji i aktywacji chemicznej bądź termicznej naturalnych i syntetycznych materiałów organicznych. Produktem karbonizacji jest praktycznie nieaktywny adsorpcyjnie materiał, dopiero proces aktywacji rozwija dużą porowatość i powierzchnię.

2.1.2.1. Surowce

Rodzaj surowca, z którego wytwarza się węgiel aktywny ma duży wpływ na zdolności adsorpcyjne i właściwości fizyczne, jakimi cechować będzie się produkt końcowy. Surowiec musi być przede wszystkim łatwo dostępny, tani oraz mieć odpowiednio niską zawartość substancji mineralnej. Do otrzymywania węgla aktywnego stosowane są różnego rodzaju materiały pochodzenia organicznego: drewno, torf, lignina, pestki z owoców, skorupy orzechów, węgle kopalne [8-11] oraz polimery i różnego rodzaju włókna syntetyczne [5,12-14]. W ostatnich latach wzrasta również zainteresowanie otrzymywaniem węgla aktywnych z odpadów, na przykład zużytych opon, trocin, kolb kukurydzianych [15-20]. Jednakże torf, surowce drzewne, a przede wszystkim węgle kopalne są tradycyjnymi surowcami do otrzymywania węgla aktywnych. Z żywic syntetycznych otrzymuje się przeważnie węgle aktywne typu sit molekularnych, a z włókien syntetycznych węgle typu włóknistego. Z węgli kopalnych można otrzymać tanie adsorbenty jednorazowego zastosowania bądź droższe adsorbenty granulowane o lepszej wytrzymałości. Podstawową zaletą węgli kopalnych jest stosunkowo łatwe powstawanie w nich rozwiniętej struktury porowatej w procesie aktywacji, wynikające z faktu, że węgle te mają własną pierwotną strukturę porowatą. Ze wzrostem metamorfizmu węgla wyjściowego obserwuje się wzrost stopnia rozwinięcia struktury mikroporowatej, ale spadek porowatości całkowitej. Różnice w dystrybucji porów w węglach aktywnych otrzymanych z różnych węgli kopalnych przedstawia *Rysunek 2.4*. Z antracytu i niektórych węgli bitumicznych otrzymujemy materiał z dużym udziałem mikroporów, niżej uwęglone węgle bitumiczne dają węgle aktywne z szerszą dystrybucją porów, podczas gdy z lignitu i materiałów drzewnych otrzymujemy węgle aktywne o dużym udziale mezoporów.

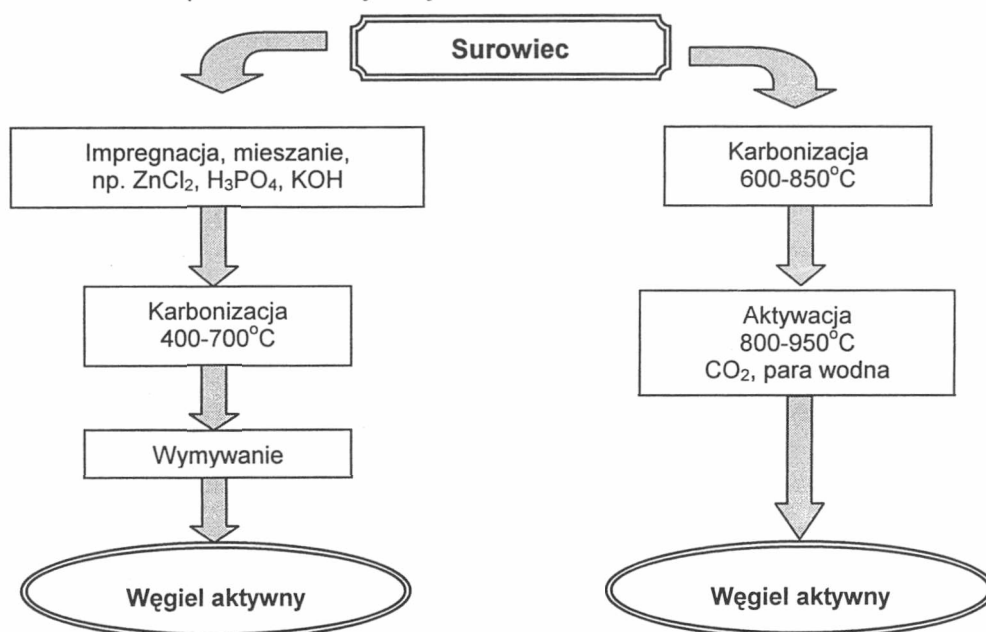
W ostatnich latach dynamicznie wzrasta zastosowanie węgli granulowanych. Granulowaniu poddaje się silnie rozdrobniony surowiec wymieszany z lepiszczem, który następnie jest karbonizowany i aktywowany głównie za pomocą pary wodnej i CO₂. Jako lepiszcze stosuje się produkty pochodzenia karbochemicznego (smoła koksownicza, pak węglowy), a także substancje bardziej przyjazne środowisku takie jak melasa, skrobia, ługi posulfitowe i odpadowe żywice.

**Rysunek 2.4**

Zależność dystrybucji wielkości porów w węglu aktywnym od rodzaju użytego prekursora [20].

2.1.2.2. Proces aktywacji

Dwa podstawowe procesy są stosowane do produkcji węgla aktywnego. Są to aktywacja fizyczna i chemiczna. Aktywacja fizyczna polega na działaniu czynnikami utleniającymi w podwyższonej temperaturze na karbonizat, który otrzymywany jest w procesie karbonizacji surowca, poprzedzającym aktywację. Czynnikami aktywującymi najczęściej stosowanymi są para wodna, ditlenek węgla, tlen i powietrze. Aktywacja chemiczna polega na poddaniu karbonizacji prekursora w obecności odczynnika chemicznego, na przykład kwasu fosforowego lub chlorku cynku. Na *Rysunku 2.5* przedstawiono schemat procesów aktywacji.

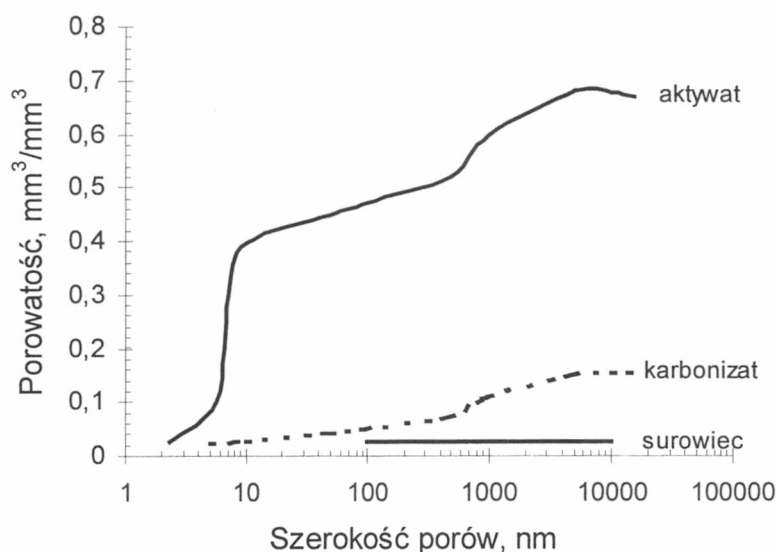
**Rysunek 2.5**

Schemat otrzymywania węgla aktywnego.

Aktywacja fizyczna

Jak już wspomniano aktywacja fizyczna składa się z dwóch etapów. Pierwszym z nich jest zawsze karbonizacja. Od tego procesu zależy tworzenie się pierwotnej struktury porowatej, która jest następnie rozwijana, w już zapoczątkowanym kierunku w procesie aktywacji [5,21-25]. Karbonizaty o odpowiednich właściwościach otrzymuje się poprzez dobór właściwych warunków, w których odbywa się proces pirolizy. Należy tu wymienić czas karbonizacji, szybkość ogrzewania, końcową temperaturę wygrzewania, a także atmosferę w jakiej przebiega proces [26,27]. Proces karbonizacji prowadzi się zazwyczaj w temperaturach niższych niż aktywacja, w przedziale 600-850°C, w atmosferze gazu inertnego lub wydzielających się gazów. Chociaż proces karbonizacji rozwija w pewnym stopniu porowatość, nie ma to praktycznego zastosowania. Znaczny przyrost porów osiągany jest dopiero w wyniku działania gazami utleniającymi. Na *Rysunku 2.6.* przedstawiono rozwój struktury porowatej podczas karbonizacji i aktywacji parą wodną węgla bitumicznego.

Podczas obróbki gazami utleniającymi w podwyższonej temperaturze, węgiel reaguje z utleniaczem, a powstałe gazy dyfundują z powierzchni. W pierwszym etapie następuje



Rysunek 2.6

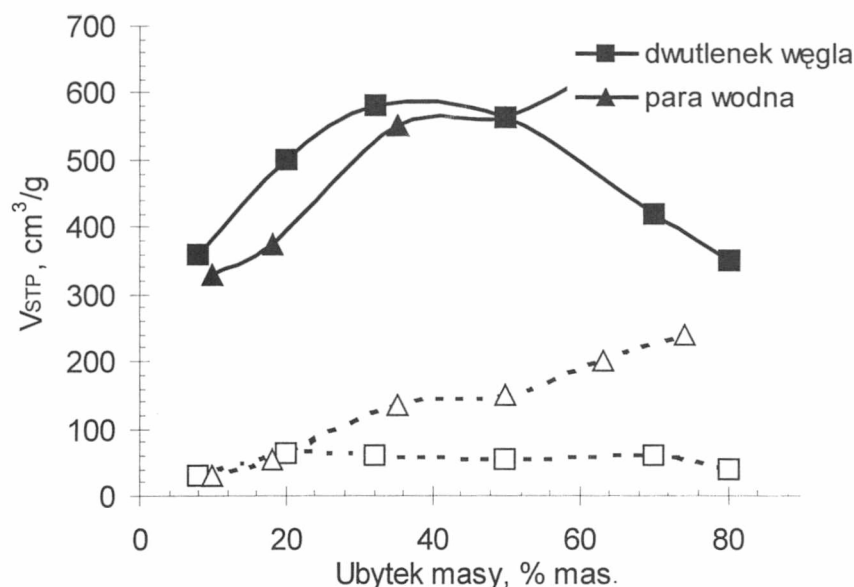
Dystrybucja objętości porów rozwijanych podczas fizycznej aktywacji węgla bitumicznego [28].

otwieranie wcześniej zamkniętych porów w wyniku preferencyjnego wypalania amorficznego węgla. Podczas dalszej aktywacji usuwane są atomy węgla o nienasyconych powłokach, znajdujące się w lukach czy na krawędziach warstw mikrokryształitów. Ten proces prowadzi do formowania nowych porów oraz poszerzania i pogłębiania już istniejących bądź do łączenia mikroporów w wyniku wypalania łączących je ścianek. W przypadku aktywacji fizycznej ważne są nie tylko rodzaj użytego gazu utleniającego, ale również temperatura aktywacji, czas aktywacji, a tym samym stopień ubytku masy. Zazwyczaj procesy aktywacji fizycznej prowadzi się w temperaturach 800-950°C. Ogólnie uważa się, że aktywacja CO₂

rozwija głównie wąskie mikropory, podczas gdy w procesie aktywacji parą wodną otrzymuje się węgle aktywne o rozwiniętym układzie szerszych mikroporów i zwiększonym udziale mezoporów [29,30]. Na *Rysunku 2.7* przedstawiono rozwijanie mikro- i mezoporów podczas aktywacji pestek z oliwek parą wodną i CO₂ [2]. W procesie aktywacji parą wodną ze wzrostem stopnia przereagowania następuje wzrost objętości zarówno mikro- jak i mezoporów. Podobną zależność zaobserwowano dla włókien węglowych z poliakrylonitrylu aktywowanych parą wodną [31].

Wpływ temperatury zgazowania na strukturę porowatą nie jest jednoznaczny. W przypadku aktywacji CO₂ zaobserwowano zarówno spadek powierzchni właściwej i objętości porów ze wzrostem temperatury aktywacji w przedziale 800-900°C [21,22], jak i całkowity brak wpływu temperatury aktywacji na parametry struktury kapilarnej [32].

W procesie aktywacji fizycznej otrzymuje się zazwyczaj węgle aktywne o rozwiniętej strukturze mikroporów. Dla niektórych zastosowań, na przykład do usuwania wielkocząsteczkowych zanieczyszczeń (substancje humusowe, barwniki) lub jako nośniki katalizatorów, wymagane są węgle o dużej objętości mezoporów.



Rysunek 2.7

Rozwój objętości mikro (—) i mezoporów (----) podczas aktywacji parą wodną i CO₂ karbonizatu z pestek z oliwek [2].

Istnieje wiele różnych metod otrzymywania mezoporowatych węgli aktywnych, między innymi na drodze katalitycznego zgazowania, aktywacji fizycznej karbonizatu otrzymanego z modyfikowanego surowca lub w procesie aktywacji chemicznej [33-49]. Stosując aktywację gazowo-parową można zwiększyć objętość mezoporów przez zwiększenie stopnia wypału, powyżej 50%, ale odbywa się to kosztem mikroporów, a wydajność procesu maleje [5,21]. Objętość mezoporów może być wydatnie zwiększona

poprzez zgazowanie materiału dotowanego związkami niektórych metali II grupy i metali grup przejściowych. W tym celu najczęściej stosowano wapń, żelazo, kobalt i nikiel [40-43]. Ilość i stopień dyspersji metalu w istotny sposób wpływa na rozwój struktury mezoporowatej. Stopień dyspersji metalu zależy od metody wprowadzania do materiału poddawanego aktywacji. Najczęściej stosuje się impregnację wodnymi roztworami soli odpowiednich metali, związkami metaloorganicznymi w rozpuszczalnikach organicznych lub wymianę jonową, jeżeli materiał wyjściowy zawiera w swojej budowie grupy jonowymienne. Yoshizawa i inni [44] otrzymali węgiel aktywny o dużym udziale mezoporów poprzez aktywację parą wodną węgla o różnym stopniu uwęglenia, impregnowanych solami acetyloacetonianu itru, glinu, tytanu i cyrkonu. Zaobserwowano, że porowatość otrzymanych węgli aktywnych zależy w większym stopniu od rodzaju zastosowanej soli niż od stopnia uwęglenia materiału wyjściowego.

W ostatnich latach mezoporowate węgle aktywne próbuje się również otrzymywać z paków mezofazowych, polimerów, odpadów, czy na matrycach krzemowych [45-49]. Stosowanie matryc krzemowych daje możliwość otrzymywania mezoporowatych węgli aktywnych o jednorodnej dystrybucji porów. Niestety technika ta wiąże się z bardzo wysokimi kosztami produkcji. Bardzo obiecujące jest wykorzystanie odpadów w celu otrzymywania mezoporowatych węgli aktywnych. Ariyadejwanich i inni [47] otrzymali węgle aktywne o dużym udziale mezoporów na drodze aktywacji parą wodną karbonizatu z zużytych opon samochodowych.

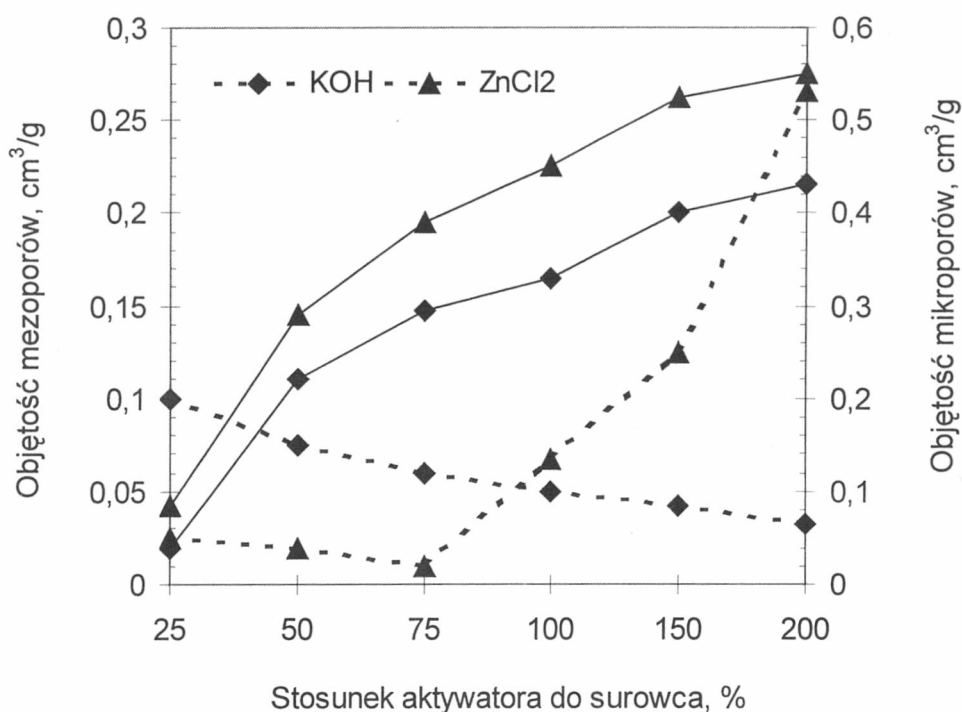
Aktywacja chemiczna

Aktywacja chemiczna jest procesem jednostopniowym. Polega na wymieszaniu lub impregnacji surowca czynnikami chemicznymi, a następnie poddaniu takiej mieszaniny procesowi karbonizacji. Temperatury wygrzewania są w granicach 400-700°C. Jako czynniki aktywujące stosuje się ZnCl_2 , H_3PO_4 , KOH , NaOH , K_2CO_3 , Na_2CO_3 , AlCl_3 , MgCl_2 i inne [45,50-57]. Są to związki odwodorniające, wpływające na pirolityczny rozkład, zmniejszające ilość wydzielającej się smoły i części lotnych, a przez to powodujące wzrost wydajności procesu. Jako prekursorzy stosuje się głównie materiały ligninowo-celulozowe, najczęściej drewno. W trakcie aktywacji zachodzi wiele złożonych reakcji prowadzących do zmian struktury prekursora. Dehydratacja powoduje reakcje usieciowania, a rozrywanie wiązań C-O i C-C inicjuje przebudowę struktur pierścieniowych. W procesie karbonizacji następuje utworzenie lamel aromatycznych, a penetracja reagenta do wnętrza materiału aktywowanego i rozrywanie wiązań C-C rozwijają strukturę porowatą [52,55]. Parametrami, które wpływają na teksturę porowatą węgla aktywnego są czas karbonizacji, temperatura karbonizacji, ilość i rodzaj stosowanego czynnika aktywującego. Z reguły, niezależnie od rodzaju stosowanego aktywatora, ze wzrostem ilości dodawanego związku chemicznego

wzrasta powierzchnia właściwa i objętość całkowita porów [21,23,52].

Na *Rysunku 2.8.* przedstawiono wpływ stosunku wagowego aktywatora do surowca na rozwój struktury porowatej w procesie aktywacji ZnCl_2 i KOH . Ze wzrostem ilości ZnCl_2 rośnie objętość mikro- i mezoporów, natomiast w przypadku KOH wzrasta objętość mikroporów, a maleje objętość mezoporów. W praktyce do produkcji węgla aktywnych stosuje się głównie ZnCl_2 i H_3PO_4 . Ostatnio z powodu zanieczyszczenia środowiska związkami cynku preferuje się aktywację kwasem fosforowym.

Wpływ temperatury aktywacji na powierzchnię właściwą i porowatość nie jest jednoznaczny. Ahmadpour i inni [21] zaobserwowali spadek powierzchni S_{BET} ze wzrostem temperatury w przedziale $500\text{--}800^\circ\text{C}$ w przypadku aktywacji węgla ZnCl_2 i wzrost dla aktywacji KOH . Mając na uwadze wydajność procesu i parametry struktury kapilarnej produktu, optymalne temperatury aktywacji chemicznej dla ZnCl_2 i KOH wynoszą odpowiednio 500°C i 700°C . Również Caturla i inni [51] zaobserwowali spadek powierzchni wewnętrznej ze wzrostem temperatury w procesie aktywacji pestek z brzoskwiń stosując ZnCl_2 . Porównując aktywację z użyciem KOH i NaOH zaobserwowano, że KOH reaguje z węglem w niższych temperaturach, 400°C niż NaOH , 570°C [50,54]. W procesie aktywacji KOH można otrzymać, stosując stosunkowo drastyczne warunki ($\text{KOH}/\text{węglu}$ 4:1, 800°C , 5 godz.), węgle aktywne o bardzo silnie rozwiniętej strukturze mikroporów, powierzchnie właściwe osiągają $3200\text{ m}^2/\text{g}$ [58].



Rysunek 2.8

Wpływ stosunku aktywatora do surowca na właściwości otrzymanych węgla aktywnych; (---) objętość mezoporów, (—) objętość mikroporów [21].

Atmosfera, w której prowadzi się pirolizę również wpływa na przebieg procesu aktywacji chemicznej. Zazwyczaj proces aktywacji chemicznej prowadzi się w atmosferze azotu lub gazów wydzielających się podczas ogrzewania [52,59,60]. W tych warunkach rozwija się głównie struktura mikroporów. Stosując dodatkowe czynniki, CO₂ lub parę wodną, można otrzymać materiały o porównywalnej objętości mikro- i mezoporów [61,62].

W ostatnich latach prowadzi się również badania nad dodatkową aktywacją węgla aktywnego stosując w tym celu gazy utleniające [21,61,62]. Hu i inni [33] badając wpływ jednoczesnej aktywacji ZnCl₂ w atmosferze CO₂ oraz wstępnej aktywacji ZnCl₂, a następnie aktywacji CO₂ na rozwój struktury porowatej w nasionach palmy i łupin kokosu stwierdzili, że równoczesna aktywacja chemiczna i fizyczna rozwija w dużo większym stopniu zarówno powierzchnię właściwą i objętość mezoporów niż aktywacja fizyczna poprzedzona aktywacją chemiczną.

2.1.2.3. Modyfikacja charakteru chemicznego powierzchni węgla aktywnego

Wysokotemperaturowa aktywacja fizyczna parą wodną, CO₂ lub powietrzem prowadzi do powstawania węgla aktywnych o zasadowym charakterze powierzchni, podczas gdy w procesie niskotemperaturowej aktywacji otrzymuje się węgle o kwasowym charakterze powierzchni [63].

Węgla aktywne będą wykazywały charakter kwasowy, jeżeli zostaną poddane działaniu tlenu w podwyższonych temperaturach lub roztworów związków utleniających. Do utleniaczy gazowych należy zaliczyć tlen, powietrze, parę wodną, ditlenek węgla [7,63,64]. W przypadku utleniania na mokro najczęściej używa się takich czynników jak nadtlenek wodoru (H₂O₂), kwas azotowy (HNO₃), nadsiarczan amonowy ((NH₄)₂S₂O₈), kwas nadchlorowy (HClO₄) [65-69]. Zwiększanie kwasowości powierzchni wynika głównie z powstawania grup karboksylowych i hydroksylowych, ale utlenianie prowadzi również do utworzenia grup laktonowych, karbonylowych, chinonowych i innych. Różne odczynniki utleniające generują różne grupy kwasowe o różnej mocy. Najwięcej grup karboksylowych powstaje w wyniku działania kwasem azotowym. Podczas utleniania kwasem azotowym zachodzi również proces nitrowania, co wydatnie zwiększa możliwości jonowymienne tak modyfikowanego węgla [66]. O charakterze grup kwasowych decyduje również ich wzajemne położenie na powierzchni węgla. Zwiększoną kwasowością odznaczają się grupy karbonylowe i hydroksylowe, gdy znajdują się w bliskiej odległości od siebie [67,68]. O charakterze chemicznym powierzchni modyfikowanych węgli decydują również warunki, w jakich prowadzone są procesy utleniania, temperatura, czas, ilość dodanego czynnika utleniającego, a także odporność materiału na utlenianie. Stosowanie zbyt drastycznych warunków utleniania, zwłaszcza w przypadku kwasu azotowego, często prowadzi do zniszczenia struktury porowatej węgla [70].

W utlenianych węglach odnotowuje się również obecność tlenowych grup funkcyjnych o charakterze zasadowym. Są to grupy chromenowe i struktury typu pironowego. Jednakże coraz częściej zasadowy charakter węgla przypisywany jest głównie zdelokalizowanym elektronom π znajdującym się w skondensowanych warstwach poliaromatycznych [71,72]. Te bogate w elektrony zasady typu Lewis'a powstają, gdy z powierzchni węgla usuwany jest tlen, na przykład na drodze wygrzewania w obojętnej atmosferze. Usunięcie tlenu nie tylko zwiększa zasadowy charakter węgla, ale również sprawia, że jest on mniej polarny, co jest korzystne w przypadku adsorpcji związków organicznych. Wygrzewanie węgla aktywnego w wysokiej temperaturze w inertej atmosferze jest efektywne w usuwaniu tlenu z powierzchni węgla, ale przyczynia się do powstawania bardzo reaktywnych grup, takich jak wolne rodniki lub swobodnie zawieszone na krawędziach atomy węgla [73,74]. Efektem ich obecności jest ponowna gwałtowna readsorpcja tlenu i utrata właściwości zasadowych i hydrofobowości, gdy wygrzewany materiał zostanie wystawiony na działanie atmosfery. Stosunkowo stabilne atomy węgla w warstwach grafenowych i brak niesparowanych elektronów otrzymano, gdy węgiel aktywny był wygrzewany w atmosferze wodoru [73]. Konsekwencją tego była niższa readsorpcja tlenu przez węgiel po wygrzewaniu w atmosferze wodoru w porównaniu do węgla wygrzewanego w atmosferze azotu.

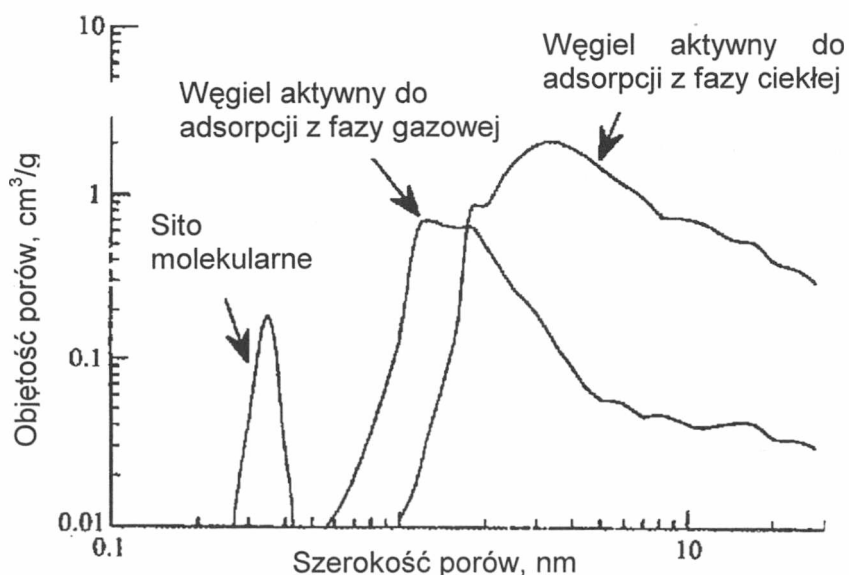
Również amoniak został użyty w celu modyfikacji charakteru chemicznego powierzchni węgla aktywnego [75-77]. W tym przypadku, podczas wygrzewania w atmosferze amoniaku, oprócz usuwania tlenowych grup funkcyjnych, następuje wbudowywanie azotu w postaci różnych form o charakterze zasadowym jak na przykład struktur typu pirydynowego [75,76].

2.1.3. Zastosowanie węgli aktywnych

Ze względu na rozwiniętą strukturę porowatą, w tym dużą powierzchnię wewnętrzną i objętość porów, węgle aktywne znalazły głównie zastosowanie jako adsorbenty z fazy gazowej i ciekłej.

W zależności od kierunku zastosowania węgle aktywne powinny charakteryzować się odpowiednią strukturą porowatą, tj. stopniem rozwinięcia powierzchni, wielkością i rozkładem porów oraz określonym charakterem chemicznym, uziarnieniem i wytrzymałością mechaniczną. Węgłe stosowane do adsorpcji z fazy gazowej odznaczają się dużą powierzchnią wewnętrzną z czym związana jest duża objętość mikroporów i odpowiednią objętością większych porów, które stanowią drogę dla dyfuzji cząsteczek. W procesach adsorpcji z fazy ciekłej, większą rolę odgrywają mezopory, ponieważ wielkość cząsteczek adsorbowanych jest większa niż cząsteczek gazów. Natomiast węgle aktywne stosowane jako sita molekularne charakteryzują się mikroporami o małych szerokościach i dużą

objętością w wąskim przedziale ich szerokości. Na *Rysunku 2.9* przedstawiono dla zobrazowania dystrybucję szerokości porów dla węgla aktywnych przeznaczonych do różnych zastosowań.



Rysunek 2.9

Dystrybucja szerokości porów w węglach aktywnych stosowanych do adsorpcji z fazy gazowej, ciekłej i jako sita molekularne [78].

Adsorpcja z fazy gazowej

Jednym z najważniejszych zastosowań adsorpcji z fazy gazowej jest usuwanie z gazów odlotowych składników toksycznych zawierających związki siarki, azotu i lotne związki organiczne (VOC-volatile organic compound). Zazwyczaj w tym celu stosuje się granulowane węgle aktywne umieszczone w odpowiednim złożu pracującym cyklicznie.

Istotnym zastosowaniem węgla aktywnych jest odzyskiwanie rozpuszczalników organicznych z gazów odlotowych. Głównym źródłem takich zanieczyszczeń są pralnie chemiczne, zakłady produkcji farb, klejów, polimerów, środków wybuchowych, drukarnie, zakłady produkcji olejów roślinnych i miejsca przeładunku paliw. Odzyskuje się przede wszystkim benzyny, benzen, toluen, ksylen, aceton, niższe alkohole, węglowodory parafinowe, chlorowcopochodne węglowodorów, dwusiarczki węgla.

Węgla aktywne mogą nie tylko fizycznie, ale również chemicznie adsorbować niebezpieczne gazy lub inicjować reakcje ich katalitycznego unieszkodliwiania, na przykład przez utlenianie. W tym celu impregnuje się węgle kompleksami metali takich jak miedź, chrom, srebro, potas, molibden lub nanosi się odpowiednie substancje organiczne, na przykład pirydynę. Węgla impregnowane stosuje się w maskach gazowych, w filtrach powietrznych w opancerzonych samochodach, podziemnych schronach i ubraniach ochronnych. Węgiel aktywny użyty do takich celów musi spełniać określone wymagania,

posiadać dużą pojemność adsorpcyjną wobec sorbowanych par, dużą wytrzymałość mechaniczną na rozkruszanie i ścieranie, mały opór warstw stawiany przepływającej mieszaninie powietrzno-parowej oraz małą desorpcję wcześniej zaadsorbowanych par [79].

W miejscach publicznych takich jak szpitale, kina, teatry, lotniska, biurowce często stosuje się klimatyzację. Rosnące wymagania wobec jakości powietrza w tych pomieszczeniach przyczyniły się do powszechnego przyłączania do klimatyzatorów filtrów zawierających granulowane węgle aktywne. Innym przykładem zastosowania filtrów z węgla aktywnych są domowe pochłaniacze kuchenne.

Intensywnie rozważa się zastosowanie węgla aktywnych do magazynowania gazów paliwowych, zwłaszcza metanu i wodoru. Dużą zaletą magazynowania w porowatych materiałach węglowych jest możliwość uzyskania dużych gęstości przy stosunkowo niskich ciśnieniach. Eliminuje się więc niebezpieczeństwo, jakie wynika z wysokociśnieniowego magazynowania i transportu gazów. Materiał węglowy stosowany do magazynowania gazów musi charakteryzować się bardzo rozwiniętą strukturą porowatą, gdyż ze względu na wielkość cząsteczki, na przykład metanu, adsorpcja zachodzi głównie w mikroporach. Największą gęstość upakowania cząsteczek metanu uzyskuje się w porach o szerokości 0,78 nm [80]. Niemniej jednak mezo- i makropory są niezbędne jako arterie transportowe oraz w przypadku późniejszego odzyskiwania gazów czyli desorpcji.

Adsorpcja z fazy ciekłej

Węgiel aktywny jest szeroko stosowany w wielu gałęziach przemysłu. W przemyśle spożywczym wykorzystuje się między innymi na ostatnim etapie ciągu technologicznego do oczyszczania produktów w cukrownictwie, w produkcji olejów i tłuszczów oraz napojów alkoholowych.

Na przełomie XIX wieku nastąpił gwałtowny rozwój produkcji węgla aktywnych, który spowodowany był wzrostem ich zastosowania do oczyszczania syropów cukrowych. Stąd pierwsze fabryki produkcji węgla aktywnego powstały, aby zaspokoić wzrastające zapotrzebowanie ze strony przemysłu cukrowniczego na ten materiał.

Dziedziną, w której węgiel aktywny ma najszerze zastosowanie jest oczyszczanie wody. Proces adsorpcji na węglach aktywnych stosowany jest przede wszystkim do usuwania z wód uciążliwych, a często i niebezpiecznych związków organicznych pochodzenia naturalnego i antropologicznego. Już na początku XX wieku stosowano pylisty węgiel aktywny do usuwania z wody związków nadających nieprzyjemny zapach i kolor wodzie dostarczanej do picia. Intensywny rozwój przemysłu i urbanizacja sprawiły, że do wody dostają się ogromne ilości syntetycznych związków organicznych. Również procesy uzdatniania wody do picia, a głównie chlorowanie wody przyczyniają się do wtórnego zanieczyszczania wody, zwłaszcza związkami chloroorganicznymi. Konsekwencją tego jest wzrost zużycia formowanych i granulowanych węgla aktywnych w procesach oczyszczania i

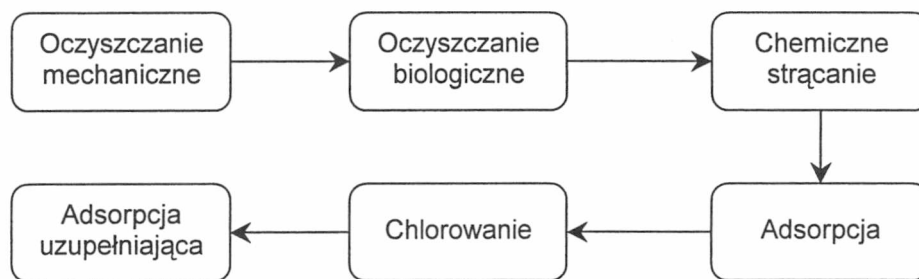
uzdatniania wody. Węgłe aktywne granulowane są droższe niż pyłowe, ale ich dużą zaletą jest możliwość regeneracji i ponownego użycia. W ostatnich latach wzrasta zainteresowanie zastosowaniem aktywowanych włókien węglowych do procesów oczyszczania wody, ale czynnikiem ograniczającym są trudności w ich regeneracji. Węgłe aktywne efektywnie usuwają z zanieczyszczonych wód związki trudno rozpuszczalne jak trihalometany, pestycydy, detergenty, herbicydy czy śladowe ilości metali, ale są mało wydajne w adsorpcji dobrze rozpuszczalnych związków organicznych i soli nieorganicznych, przy adsorpcji których istotną rolę odgrywa charakter chemiczny powierzchni węgla, a nie tylko wielkość dostępnej powierzchni porów.

Węgłe aktywne wykorzystuje się nie tylko do oczyszczania i uzdatniania wody do celów konsumpcyjnych. Również w procesach przemysłowych, gdzie wymagane jest usunięcie z używanej wody substancji mogących powodować korozję urządzeń czy odkładanie się jakichś zanieczyszczeń, często stosuje się układy zawierające węgle aktywne.

Kolejnym dużym obszarem, w którym szeroko stosuje się węgiel aktywny to oczyszczanie ścieków i wód poprodukcyjnych w przemyśle. Woda opuszczająca zakłady musi być wolna od substancji toksycznych, również poziom tlenu biochemicznego jest kontrolowany, aby nie naruszyć równowagi w naturalnych źródłach wody.

Procesy adsorpcji na węglu aktywnym stosuje się w różnorodnych układach technologicznych, na przykład bezpośrednio po oczyszczaniu biologicznym i filtracji, po mechaniczno-biologicznym oczyszczaniu, po koagulacji i filtracji, jako końcowy proces fizykochemicznego oczyszczania ścieków przemysłowych lub miejskich [81]. W technologii uzdatniania wody węgle aktywne można stosować w warunkach statycznych lub dynamicznych. Węgiel pyłowy najczęściej łączony jest z procesem koagulacji, a granulowany stanowi wypełnienie filtrów. Na *Rysunku 2.10* przedstawiono przykładowy schemat odnowy wody.

Przy wyborze węgli aktywnych należy uwzględnić oprócz pojemności sorpcyjnej, również zawartość popiołu, nasiąkliwość wodną, ścieralność i wytrzymałość mechaniczną, gęstość nasypową, uziarnienie oraz możliwość regeneracji [82].



Rysunek 2.10
Przykładowy schemat odnowy wody.

Inne kierunki zastosowania węgla aktywnego

Medycyna jest dziedziną, w której odnotowuje się najstarsze wzmianki o stosowaniu węgla aktywnego. Obecnie powszechnie stosuje się w dializie, w mikrofiltrach przy transfuzji krwi, w hematologii, do adsorbowania przeciwciał IgG oraz czynników toksycznych z plazmy. Węgłe aktywne, a zwłaszcza włókna węglowe są materiałem, który nie koroduje i rzadko wywołuje reakcje uczuleniowe, prowadzone więc są intensywne badania nad zastosowaniem ich jako materiałów na implanty, biosensory i biomateriały.

Węgłe aktywne już od wielu lat używane są w przemyśle do katalizowania reakcji redukcji tlenków azotu oraz utleniania siarki i siarkowodoru. Trudno określić, który z parametrów charakteryzujących węgle ma największy wpływ na aktywność katalityczną. Wiadomo, że zarówno powierzchnia wewnętrzna i dystrybucja wielkości porów, jak ilość i rodzaj miejsc aktywnych wpływają na efekt katalityczny. Pewna dodatkowa aktywność katalityczna węgli aktywnych może wynikać z obecności w nich substancji mineralnej [83].

W ostatnich latach wzrasta zainteresowanie zastosowaniem węgli aktywnych jako nośników katalizatorów [84-86], chociaż stanowią one nadal niewielki procent pośród innych nośników. Metale, które nanosi się na węgle należą głównie do 8-11 grupy układu okresowego i są to przede wszystkim platyna, pallad, nikiel. Do głównych zalet stosowania węgla aktywnego jako nośnika należy zaliczyć możliwość projektowania i kontrolowania struktury porowatej węgli i otrzymania nośnika o żądanym zakresie szerokości porów i charakterze chemicznym powierzchni [87]. Również duża odporność na warunki w jakich prowadzone są reakcje, a więc odporność na środowisko bardzo kwaśne i zasadowe, stabilna struktura nawet przy bardzo wysokich temperaturach reakcji (nawet do 1400°C) i możliwość odzyskiwania z zużytych katalizatorów metali poprzez wypalenie nośnika węglowego, stanowią ogromną zaletę węgli aktywnych jako nośników katalizatorów.

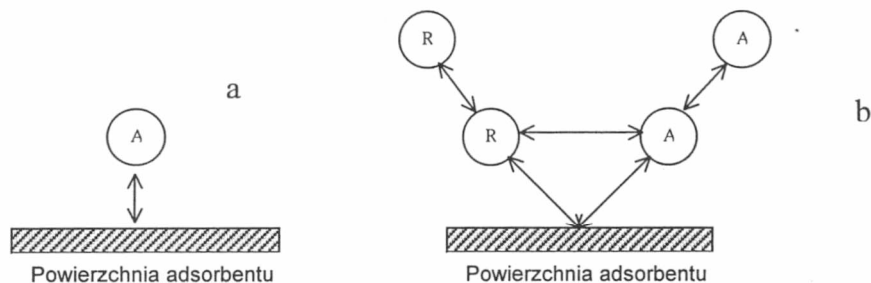
Rozwinięta powierzchnia, własności katalityczne, trwałość i wysokie przewodnictwo elektryczne sprawiły, że węgle aktywne znalazły szerokie zastosowanie jako wymienniki elektronów w chemicznych źródłach prądu. Stosowane są one jako elektrody gazowe, głównie tlenowe elektrody dyfuzyjne, których potencjalnym źródłem zastosowań są ogniwa paliwowe. Węgłe aktywne mogą również być wykorzystane do budowy kondensatora elektrochemicznego, którego działanie jest oparte na wykorzystaniu zjawiska gromadzenia się ładunku elektrycznego w podwójnej warstwie elektrycznej (double layer capacitor). Dotychczasowe wyniki badań wskazują, że materiał węglowej elektrody kondensatora powinien się charakteryzować wysoką powierzchnią wewnętrzną i odpowiednim rozkładem porów, dobrą zwilżalnością, możliwie dużym przewodnictwem elektrycznym i cieplnym oraz stabilnością elektrochemiczną [88,89].

2.2. Adsorpcja z roztworów

Adsorpcja ogólnie polega na wiązaniu cząsteczek adsorbowanych na powierzchni adsorbentu. Jeżeli siły wiążące adsorbat są duże i proces jest praktycznie nieodwracalny mamy do czynienia z chemisorpcją. Jeżeli siły wiążące są słabsze, typu van der Waalsa i proces jest odwracalny, to wówczas mamy do czynienia z adsorpcją fizyczną.

W przypadku adsorpcji na granicy faz ciało stałe-gaz (para) przy małym pokryciu powierzchni (dla niskich ciśnień adsorbentu) mechanizm procesu adsorpcji zależy jedynie od natury oddziaływań pomiędzy adsorbentem a cząsteczką adsorbentu (Rysunek 2.11). Mechanizm adsorpcji danej substancji z roztworu na określonym adsorbencie jest o wiele bardziej złożony. W przypadku najprostszego roztworu dwuskładnikowego już przy małym stężeniu adsorpcja zależy od następujących czynników:

- od sił oddziaływań pomiędzy cząsteczkami adsorbentu (A) a powierzchnią adsorbentu,
- od sił oddziaływania pomiędzy cząsteczkami rozpuszczalnika (R) a powierzchnią adsorbentu,
- od sił oddziaływania pomiędzy cząsteczkami składników roztworu (A i R) zarówno w warstwie powierzchniowej jak i objętościowej.



Rysunek 2.11

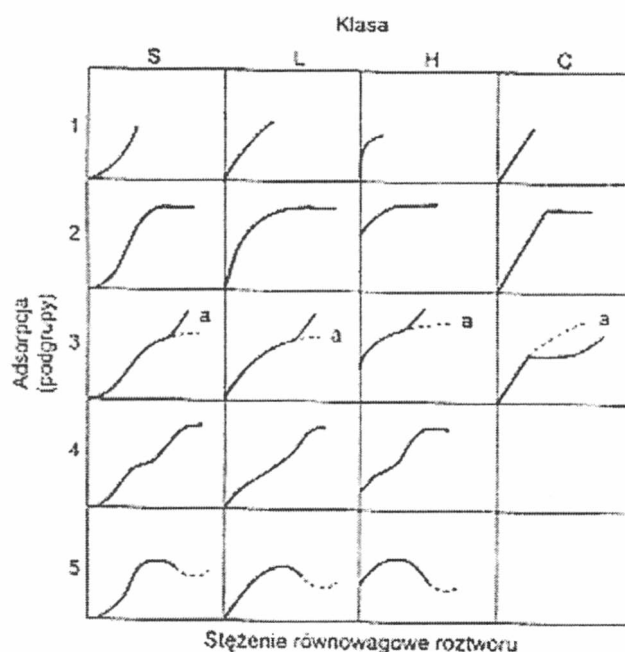
Schemat oddziaływań międzycząsteczkowych w procesie adsorpcji; a) z fazy gazowej, b) z roztworu dwuskładnikowego [4].

Ze względu na złożoność układu badanie mechanizmu adsorpcji na granicy faz ciało stałe-ciecz napotyka na znaczne trudności. Należy podkreślić, że rodzaj stosowanego rozpuszczalnika ma często zasadniczy wpływ na przebieg procesu adsorpcji z roztworu. Silne specyficzne oddziaływanie cząsteczek rozpuszczalnika z powierzchnią adsorbentu, powoduje zablokowanie miejsc aktywnych i pogarsza adsorpcję substancji rozpuszczonej. Również silne specyficzne oddziaływanie między składnikami roztworu w fazie objętościowej znacznie zmniejsza oddziaływanie pomiędzy nimi a powierzchnią adsorbentu. Zatem im lepsza rozpuszczalność danej substancji, tym słabsza będzie jej adsorpcja.

Jak już wspomniano mechanizm adsorpcji z roztworów różni się od mechanizmu adsorpcji z fazy gazowej. Adsorbowane z roztworu ciekłego składniki tworzą na powierzchni

adsorbentu szczelną warstwę. Stan równowagi procesu adsorpcji określa się jako równowagę pomiędzy roztworem powierzchniowym i objętościowym, które różnią się składem.

Wielkość adsorpcji z fazy ciekłej określa się na podstawie różnicy składu roztworu objętościowego i powierzchniowego (adsorpcja nadmiarowa) bądź na podstawie składu warstwy powierzchniowej (adsorpcja rzeczywista). Badania adsorpcji z roztworów prowadzą do otrzymania izoterm nadmiarowej adsorpcji, stąd istotnym zagadnieniem jest ich klasyfikacja. Giles i współpracownicy [88] zaproponowali klasyfikację izoterm w przypadku adsorpcji z dwuskładnikowych ciekłych roztworów o ograniczonej mieszalności. Z takim układem mamy najczęściej do czynienia, gdy prowadzimy procesy adsorpcji z roztworów wodnych. *Rysunek 2.12.* przedstawia powyższą klasyfikację. Wyróżniamy cztery podstawowe klasy izoterm adsorpcji.



Rysunek 2.12

Klasyfikacja izoterm adsorpcji wg Gilesa [90].

Klasa **S** - krzywe te otrzymywane są, gdy rozpuszczalnik jest silnie adsorbowany i występuje silne przyciąganie międzycząsteczkowe w warstwie adsorpcyjnej, a także w przypadku monofunkcyjnych cząsteczek adsorbentu. W takich warunkach występuje zazwyczaj pionowa lub skośna orientacja zaadsorbowanych cząsteczek.

Klasa **L** - (typ Langmuira) opisuje przypadki, gdy nie ma silnej konkurencji ze strony cząsteczek rozpuszczalnika podczas obsadzania przez adsorbent miejsc aktywnych na powierzchni. W takich przypadkach cząsteczki adsorbentu są płasko ułożone w warstwie adsorpcyjnej.

Klasa **H** - odpowiada adsorpcji, gdy powinowactwo pomiędzy adsorbatem a adsorbentem jest bardzo silne. Takie powinowactwo jest charakterystyczne dla chemisorpcji czy adsorpcji polimerów i jonowych miceli.

Klasa **C** - dotyczy adsorpcji, w której występuje stały podział substancji adsorbowanej między warstwę powierzchniową a roztwór.

Dla większych stężeń równowagowych adsorbatów w roztworze w ramach poszczególnych klas wyróżniane są również grupy.

Istnieje wiele doniesień literaturowych opisujących różne modele matematyczne stosowane do interpretacji kształtu izoterm adsorpcji, w których zawarte są informacje dotyczące powierzchni adsorpcyjnej, dystrybucji szerokości porów, objętości mikroporów i inne. Jednakże możliwości uzyskania tych informacji bezpośrednio z danych doświadczalnych są bardzo ograniczone. Stąd wszystkie stosowane równania opierają się na założeniach opisujących konkretne modele i próbuje się je dopasowywać do otrzymywanych izoterm eksperymentalnych. Wyznaczenie izoterm adsorpcji pozwala określić minimalną ilość adsorbentu niezbędną do uzyskania wymaganego stopnia usunięcia substancji z roztworu i daje możliwość wstępnego porównania zdolności sorpcyjnych różnych adsorbentów względem określonej substancji.

2.3. Czynniki wpływające na proces adsorpcji związków organicznych

Adsorpcja jest zjawiskiem spontanicznym, które ma miejsce jeżeli swobodna entalpia ΔG_{ads} adsorpcji jest ujemna. Wpływ na swobodną entalpię adsorpcji mają zarówno oddziaływania elektrostatyczne jak i nieelektrostatyczne.

$$\Delta G_{\text{ads}} = \Delta G_{\text{nielektr.}} + \Delta G_{\text{elektr.}}$$

Oddziaływania elektrostatyczne pojawiają się wówczas, gdy w warunkach prowadzenia procesu adsorpcji cząsteczki adsorbentu ulegają dysocjacji lub protonowaniu. Powstałe oddziaływania mogą zwiększać lub zmniejszać adsorpcję. Są one silnie uzależnione zarówno od gęstości ładunku jaki występuje na powierzchni adsorbentu i w cząsteczce adsorbentu, jak i od siły jonowej roztworu. Oddziaływania elektrostatyczne występują:

- pomiędzy powierzchnią węgla a cząsteczką adsorbowaną,
- jako oddziaływania pomiędzy już zaadsorbowanymi na powierzchni węgla cząsteczkami zmniejszając adsorpcję,
- oraz jako wzajemne odpychanie się cząsteczek już zaadsorbowanych i cząsteczek znajdujących się nadal w roztworze.

Oddziaływania nieelektrostatyczne prowadzą zawsze do wzrostu adsorpcji. Zalicza się do nich siły van der Walsa oraz tworzenie się wiązań wodorowych. Czynniki, które wpływają na oddziaływania nieelektrostatyczne są [20,90,91]:

- dystrybucja objętości porów węgla oraz zależność pomiędzy szerokościami porów a wielkością cząsteczki adsorbowanej,
- oddziaływania pomiędzy hydrofobową powierzchnią węgla a hydrofobowymi częściami cząsteczki adsorbowanej,
- oddziaływania pomiędzy π elektronami warstw grafenowych i częścią aromatyczną cząsteczki adsorbowanej,
- tworzenie się wiązań wodorowych pomiędzy powierzchniowymi grupami funkcyjnymi węgla a adsorbatem.

O przebiegu procesu adsorpcji decydują głównie właściwości adsorbentu, adsorbatu i roztworu oraz temperatura.

2.3.1. Właściwości adsorbentu

Istotne znaczenie dla procesów adsorpcji na węglu aktywnym mają tekstura porowata, charakter chemiczny powierzchni węgla i zawartość substancji mineralnej.

Tekstura porowata

Pojemność sorpcyjna nie jest bezpośrednio uzależniona od powierzchni wewnętrznej i porowatości materiału węglowego. Pojemność ta zależy od dostępności powierzchni wewnętrznej adsorbentu dla adsorbatu, a to z kolei zależy od wielkości cząsteczki adsorbatu. Zatem w odpowiednich warunkach małe cząsteczki jak fenole są adsorbowane w dostępnych dla nich mikroporach, naturalne związki organiczne (NOM-natural organic matter) penetrują głównie mezopory, a bakterie, ze względu na wielkość, mają dostęp jedynie do makroporów. Adsorpcja najefektywniej zachodzi w porach zbliżonych wymiarami do wielkości cząsteczki adsorbowanej, gdyż wtedy oddziaływania pomiędzy adsorbatem a powierzchnią ścianek porów są najsilniejsze.

Zanieczyszczenia wody stanowią głównie związki organiczne adsorbujące się w mikro- i mezoporach. Makropory stanowią arterie komunikacyjne ułatwiające transport cząsteczek do miejsca adsorpcji czyli mikro- i mezoporów. Makropory będą zatem miały przede wszystkim wpływ na kinetykę adsorpcji. Według Dębowskiego [92] węgle aktywne stosowane do oczyszczania ścieków powinny posiadać następujące objętości porów:

objętość całkowitą	0,75-1,20 cm ³ /g
mikroporów	0,15-0,25 cm ³ /g
mezoporów	≥0,25 cm ³ /g
makroporów	około 0,30 cm ³ /g

a węgle przeznaczone do uzdatniania wody pitnej:

objętość całkowitą	0,70-1,00 cm ³ /g
mikroporów	≥0,25 cm ³ /g

mezoporów 0,20-0,35 cm³/g

makroporów około 0,30 cm³/g

W ostatnich latach znacznie wzrosło zainteresowanie zastosowaniem włókien węglowych jako adsorbentów. Aktywowane włókna węglowe posiadają mikropory, które są dostępne bezpośrednio z powierzchni zewnętrznej. Dyfuzja małych cząsteczek do miejsc adsorpcji znajdujących się w mikroporach może zachodzić szybciej, gdyż cząsteczki mają bezpośredni dostęp do tych miejsc. Omija się zatem dyfuzję w makroporach, która jest czynnikiem wpływającym na szybkość procesu adsorpcji.

Newcombe i inni [93] badając adsorpcję naturalnych związków organicznych na konwencjonalnych węglach aktywnych wykazali, że cząsteczki NOM o mniejszej masie cząsteczkowej bardziej utrudniają adsorpcję izoborneolu metylu niż te o większej masie cząsteczkowej. Według autorów to mechanizm bezpośredniej konkurencji o miejsca adsorpcji pomiędzy cząsteczkami o porównywalnych wymiarach jest główną przyczyną spadku adsorpcji izoborneolu metylu w obecności naturalnych związków organicznych. Efekt blokowania dostępu do porów przez większe cząsteczki NOM miał, według autorów, tutaj mniejszy wpływ. Pelekani i Snoeyink [94] badali mechanizm adsorpcji atrazyny w obecności naturalnych związków organicznych na aktywowanych włóknach węglowych, które posiadały tylko mikropory o szerokości mniejszej niż 0,8 nm. Stwierdzono, że naturalne związki organiczne nie mogą adsorbować się w tak wąskich porach i adsorbując się na powierzchni blokują atrazynie dostęp do mikroporów. Gdy zastosowano w badaniach węgle aktywne o większej objętości mikroporów o szerokości 0,8-2 nm zaobserwowano wzrost adsorpcji atrazyny oraz włączenie się mechanizmu konkurencji pomiędzy atrazyną i NOM o miejsca adsorpcji w szerszych mikroporach.

Charakter chemiczny powierzchni

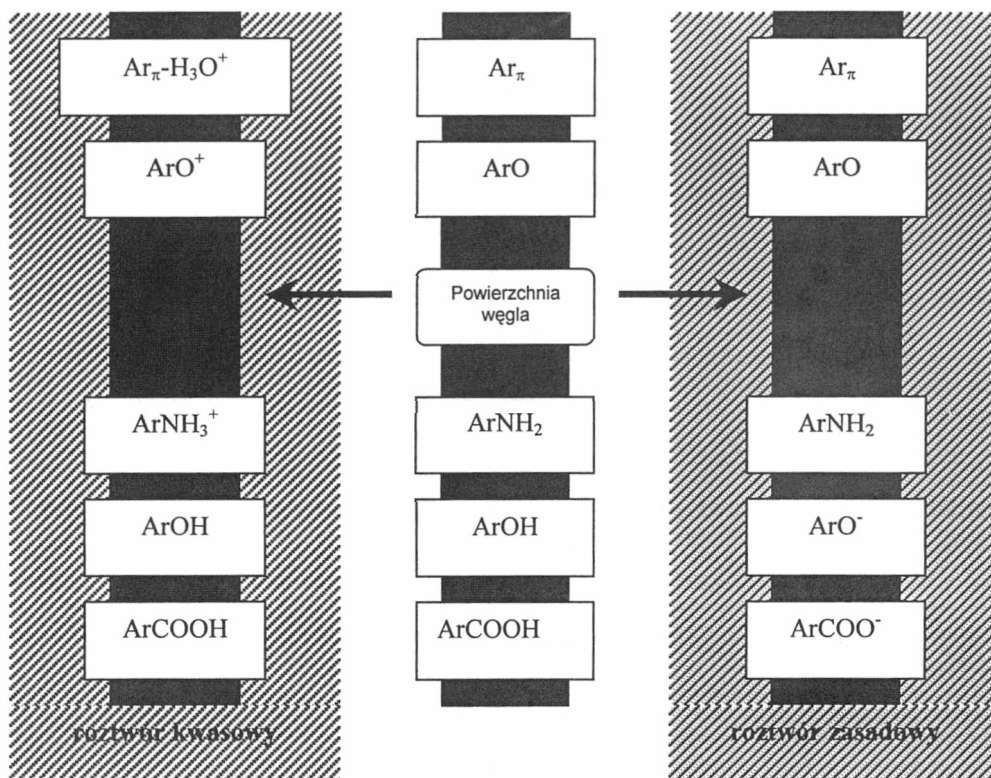
Charakter chemiczny powierzchni węgla aktywnych zależy od ilości heteroatomów obecnych na powierzchni, w tym przede wszystkim od tlenowych grup funkcyjnych. Grupy te determinują ładunek na powierzchni węgla, jego hydrofobowość oraz gęstość elektronową warstwy grafenowej węgla.

Jeżeli ciało stałe, takie jak węgiel aktywny zanurzymy w roztworze wodnym, to na jego powierzchni pojawi się ładunek, który zostanie wygenerowany w wyniku dysocjacji powierzchniowych grup funkcyjnych lub adsorpcji jonów z roztworu. Ładunek powierzchniowy adsorbentu zależy od pH roztworu i charakteru chemicznego powierzchni węgla. Na *Rysunku 2.13* przedstawiono schemat zmiany ładunku na powierzchni węgla pod wpływem pH roztworu. Ujemny ładunek na powierzchni węgla powstaje w wyniku dysocjacji tlenowych grup powierzchniowych o charakterze kwasowym, takich jak grupy karboksylowe i fenolowe. Źródło pochodzenia dodatniego ładunku na powierzchni węgla nie jest określone jednoznacznie. Dla węgla, który nie posiada azotowych grup funkcyjnych dodatni ładunek na

powierzchni może pochodzić od zasadowych grup tlenowych takich jak grupy pironowe czy chromenowe bądź z warstw grafenowych bogatych w elektrony, które zachowują się jak zasady według teorii Lewisa, przyłączając protony z roztworu.

Obecność tlenowych grup powierzchniowych wpływa również na hydrofobowość powierzchni, generalnie wzrost zawartości tlenu w węglu zwiększa hydrofilowość powierzchni. Hydrofobowy charakter węgla sprzyja adsorpcji hydrofobowych cząsteczek. I tak na przykład, zwiększająca się zdolność do adsorpcji kwasów alifatycznych ze wzrostem długości łańcucha węglowodorowego wynika ze zwiększającego się charakteru hydrofobowego dłuższych łańcuchów. Ta zależność znana jest pod nazwą zasady Traube'a [95].

Wykresy izoterm adsorpcji należy znormalizować, w ten sposób eliminuje się różnice pomiędzy hydrofobowymi właściwościami badanych adsorbatów. Normalizacja polega na uwzględnieniu rozpuszczalności badanych związków. Jak już wspomniano zwiększenie ilości tlenu zwiększa hydrofilowość węgla. Pendleton i inni [95] badając adsorpcję kwasu laurynowego na różnych węglach aktywnych wykazali, że adsorpcja kwasu maleje ze wzrostem zawartości tlenu w adsorbencie i nie zależy od objętości mikroporów. Cząsteczki



Rysunek 2.13

Zmiany ładunku na powierzchni węgla w zależności od pH roztworu [96].

wody wiążą się poprzez wiązania wodorowe z tlenowymi grupami funkcyjnymi utrudniając dostęp hydrofobowemu łańcuchowi kwasu do hydrofobowej powierzchni węgla. Podobny spadek adsorpcji ze wzrostem zawartości grup tlenowych w węglu aktywnym zaobserwowano dla adsorpcji izoborneolu metylu [97]. W tym przypadku cząsteczki izoborneolu metylu tym trudniej było wyprzeć z powierzchni węgla zaadsorbowaną cząsteczkę wody, im większa była zawartość tlenu w węglu aktywnym.

Obecność tlenowych grup funkcyjnych wpływa również na gęstość elektronową warstwy grafenowej. To natomiast może wpływać na oddziaływania dyspersyjne pomiędzy powierzchnią węgla a adsorbowaną cząsteczką. Na przykład, obecność na krawędziach warstw grafenowych grup karboksylowych, w przeciwieństwie do grup fenolowych, przyczynia się do zmniejszenia gęstości elektronowej w układach aromatycznych.

Substancja mineralna

Istotną właściwością węgli aktywnych wpływającą na procesy adsorpcji jest zawartość substancji mineralnej. Obecność substancji mineralnej wpływa negatywnie na procesy adsorpcji. Substancja mineralna może blokować pory oraz ze względu na swój hydrofilowy charakter może preferencyjnie adsorbować cząsteczki wody zmniejszając w ten sposób adsorpcję związków organicznych [7].

2.3.2. Właściwości adsorbatu

Na adsorpcję substancji organicznych z jednoskładnikowych rozcieńczonych roztworów wodnych, wpływ mają następujące właściwości związku: masa cząsteczkowa, wymiar i kształt geometryczny cząsteczek, rodzaj grup funkcyjnych, polarność, rozpuszczalność oraz stała dysocjacji pK_a . Zaobserwowano, że wzrost masy cząsteczkowej powoduje wzrost adsorpcji wynikający ze zwiększenia powinowactwa cząsteczki o większej masie do powierzchni węgla [98]. Zwiększenie objętości cząsteczki zmniejsza adsorpcję, a wymiar i kształt cząsteczek decydują o tym, jakie pory będą dostępne dla adsorbowanych cząsteczek. Rozpuszczalność zależy od hydrofobowości cząsteczki i zazwyczaj ze wzrostem rozpuszczalności związku maleje adsorpcja. Natomiast stała pK_a , w przypadku elektrolitów, określa stopień dysocjacji, który jest silnie związany z pH roztworu. Wpływ stałej pK_a na adsorpcję rozważany jest rozdziale 2.3.3 w dalszej części tej pracy. Dla procesu adsorpcji znaczenie ma również rodzaj podstawnika w pierścieniu aromatycznym cząsteczki adsorbentu, który może zmniejszać gęstość elektronową w pierścieniu aromatycznym, bądź być donorem elektronów, a to wpływa na oddziaływania dyspersyjne pomiędzy pierścieniem aromatycznym a warstwą grafenową adsorbentu [98,99].

Radovic i inni [100] badali wpływ pH roztworu i rodzaju grup funkcyjnych na

powierzchni adsorbentu na procesy adsorpcji związków, w cząsteczkach których występuje podstawiony pierścień aromatyczny. W tym celu węgiel aktywny poddano utlenianiu kwasem azotowym i reakcji z amoniakiem czyli amonizacji. Jako adsorbaty zastosowano anilinę i nitrobenzen, które posiadają odpowiednio elektrododatnią i elektrujemną grupę funkcyjną. Wyniki ich badań przedstawiono w Tabeli 2.1. Gdy $\text{pH}=2$, w roztworze dominują kationy aniliny, a powierzchnia węgla posiada ładunek dodatni. W takich warunkach oddziaływania elektrostatyczne pomiędzy adsorbatem a adsorbentem będą siłami decydującymi o adsorpcji. Wykazano, że utlenianie zwiększa, a amonizacja zmniejsza adsorpcję aniliny w porównaniu z węglem wyjściowym. Przy $\text{pH}=11$, powierzchnia węgla posiada ładunek ujemny, podczas gdy anilina występuje w formie wolnej zasady. W tym przypadku zarówno utlenianie jak i amonizacja wpływają niekorzystnie na adsorpcję z powodu obecności grup tlenowych i azotowych „wyciągających” elektrony z warstw grafenowych. Wiązanie cząsteczek wody poprzez wiązania wodorowe z niektórymi grupami funkcyjnymi zawierającymi azot czy tlen również może prowadzić do spadku adsorpcji przy $\text{pH}=11$. Gdy pH roztworu było równe pH_{PZC} (PZC-point of zero charge) adsorpcja aniliny była stosunkowo wysoka, co tłumaczy się zmniejszeniem sił odpychania.

Wpływ pH roztworu na proces adsorpcji był niewielki w przypadku nitrobenzenu. Cząsteczka nitrobenzenu występuje w formie niejonowej w szerokim zakresie pH , w związku z tym charakter chemiczny powierzchni węgla odgrywa większą rolę w adsorpcji niż pH roztworu. Stwierdzono, że adsorpcja nitrobenzenu była największa przy pH roztworu równym pH_{PZC} ze względu na maksymalne oddziaływania dyspersyjne.

Obecność grup funkcyjnych zwiększających gęstość elektronową w cząsteczce adsorbentu lub na powierzchni adsorbentu prowadzi do zwiększenia, ewentualnie wzmocnienia adsorpcji, jeżeli o przebiegu procesu decydować będą oddziaływania dyspersyjne.

Tabela 2.1

Adsorpcja aniliny i nitrobenzenu na węglu aktywnym Norit GCW przy różnych pH roztworu [100].

Węgiel aktywny	pH _{PZC}	Ilość zaadsorbowanej substancji (mmol/g)		
		pH=2	pH=11	pH=pH _{PZC}
anilina				
węgiel wyjściowy	8,0	0,48	1,10	1,10
węgiel utleniony	2,6	1,14	0,86	1,67
węgiel azotowany	8,9	0,33	0,86	0,80
nitrobenzen				
węgiel wyjściowy	8,0	2,43	2,61	3,04
węgiel utleniony	2,6	0,78	0,70	0,95
węgiel azotowany	8,9	1,30	1,65	1,91

2.3.3. Warunki procesu adsorpcji

Ważnymi czynnikami, które wpływają na proces adsorpcji jest odczyn pH i siła jonowa roztworu.

pH roztworu

Bardzo ważnym czynnikiem kontrolującym proces adsorpcji słabych elektrolitów i polielektrolitów na węglach aktywnych jest pH roztworu, które wpływa na oddziaływania elektrostatyczne pomiędzy adsorbentem a adsorbatem. Wartość pH roztworu determinuje ładunek na powierzchni węgla oraz dysocjację lub protonowanie elektrolitu. Jeżeli pH roztworu jest mniejsze niż pH_{PZC} lub pH_{IEP} (IEP - zeta potential = 0), całkowity ładunek na powierzchni adsorbentu będzie dodatni. Przy wyższych pH roztworu ładunek ten będzie ujemny [101]. Wartość pH roztworu wpływa ponadto na dysocjację związku. Jeżeli $pH > pK_a$, to elektrolit jest w formie zdysocjowanej. Gdy $pH < pK_a$, to występuje w postaci niejonowej, niezdisocjowanej. Uważa się, że pH roztworu ma duże znaczenie w procesie adsorpcji determinując oddziaływania elektrostatyczne pomiędzy adsorbentem a adsorbentem.

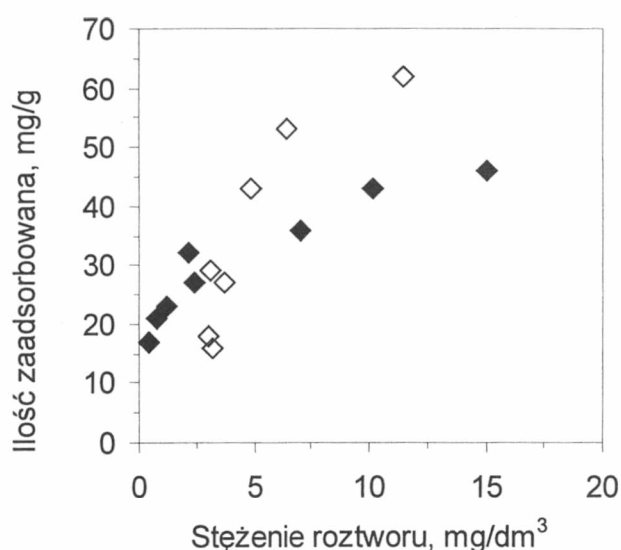
Moreno-Castilla i inni [99] badali wpływ pH roztworu na adsorpcję pochodnych fenolu (fenol $pK_a=9,96$; m-chlorofenol $pK_a=8,80$; p-nitrofenol $pK_a=7,13$) na węglach aktywnych. Gdy odczyny roztworów były kwaśne, największą adsorpcję obserwowano dla m-chlorofenolu i p-nitrofenolu. Dla niskich wartości pH roztworu badane pochodne fenolu występują w postaci niezdisocjowanej w związku z czym o adsorpcji decydowały oddziaływania dyspersyjne. Przy wysokich pH roztworu adsorpcja była najmniejsza, co tłumaczy się występowaniem sił odpychania pomiędzy anionami fenolanowymi i ujemnie naładowaną powierzchnią węgla oraz wzajemnym odpychaniem się cząsteczek anionów w roztworze. Stwierdzono, że pH roztworu, przy którym następuje spadek adsorpcji zależy od pK_a związku i różnicy pomiędzy pH_{PZC} i pH_{IEP} .

Siła jonowa roztworu

Kolejnym istotnym czynnikiem, który wpływa na oddziaływanie elektrostatyczne adsorbent-adsorbat jest siła jonowa roztworu. W tym przypadku oddziaływania zarówno przyciągania jak i odpychania mogą być wzmocnione bądź zredukowane poprzez zwiększanie siły jonowej roztworu. Można to osiągnąć przez dodatek soli, na przykład NaCl, która ekranuje ładunek na powierzchni adsorbentu. Zatem jeżeli oddziaływania elektrostatyczne pomiędzy powierzchnią a adsorbentem powodują odpychanie, bądź stężenie adsorbentu w warstwie powierzchniowej adsorbentu jest wysokie, to zwiększając siłę jonową zwiększamy adsorpcję i odwrotnie, jeżeli występują siły przyciągania, bądź koncentracja na powierzchni jest niska, to zwiększając siłę jonową roztworu powodujemy spadek adsorpcji.

Powyższe zależności są bardzo wyraźne w przypadku adsorpcji na węglu aktywnym naturalnych związków organicznych (NOM).

Newcombe i Drikas [101] badali adsorpcję naturalnych związków organicznych o ciężarze cząsteczkowym od 500 do 3000, w szerokim zakresie pH i siły jonowej roztworu, stosując 0,30 M i 0,01 M roztwór NaCl. Przy pH=7 zarówno powierzchnia badanego węgla jak i cząsteczki NOM mają ładunek ujemny. Ponieważ przy bardzo niskim pokryciu powierzchni bezpośrednie oddziaływania powierzchnia-adsorbat odgrywają istotną rolę, to zwiększenie stężenia soli efektywnie ekranowało powstałe siły odpychania, przyczyniając się do wzrostu adsorpcji. Na innym węglu aktywnym adsorpcję naturalnych związków organicznych prowadzono przy pH=4 i stężeniach soli NaCl 0,30M i 0,01M. W tych warunkach powierzchnia badanego węgla miała ładunek dodatni, a cząsteczki NOM posiadały ładunek ujemny. Izotermy adsorpcji wyznaczone w tych warunkach posiadały punkt przecięcia wskazujący na zmianę i przejście z ekranowania redukującego adsorpcję do ekranowania zwiększającego adsorpcję, *Rysunek 2.14*. Przy niskich stężeniach, poniżej



Rysunek 2.14

Wpływ siły jonowej na adsorpcję NOM na węglu aktywnym [101].

punktu przecięcia izoterm, występujące siły przyciągania pomiędzy powierzchnią a adsorbentem są ekranowane przez rosnące stężenie soli, powodując spadek adsorpcji. Powyżej punktu przecięcia izoterm, gdzie stężenie adsorbentu na powierzchni jest większe, obecność większej ilości soli przyczynia się do ekranowania sił odpychania pomiędzy ujemnie naładowanymi cząsteczkami NOM w roztworze powodując wzrost adsorpcji.

Z powyższego wynika, że zarówno pH roztworu jak i siła jonowa wpływają na oddziaływania elektrostatyczne pomiędzy adsorbentem a adsorbentem.

Jednakże, jeżeli adsorpcja związków organicznych zachodzi poprzez oddziaływania nieelektrostatyczne, jak siły dyspersyjne, to powierzchnia adsorbentu zajęta przez cząsteczki adsorbentu zależy od porowatości materiału oraz od wielkości cząsteczki adsorbowanej. W przypadku adsorpcji naturalnych związków, gdy $\text{pH}=3$ przy którym oddziaływania elektrostatyczne są zminimalizowane, a istotną rolę odgrywają oddziaływania nieelektrostatyczne, ilość substancji zaadsorbowanej zależała od objętości porów o szerokości 0,8-50 nm [101].

Temperatura

Procesy adsorpcji są procesami spontanicznymi, a zatem należy się spodziewać wzrostu ilości zaadsorbowanej substancji organicznej wraz ze spadkiem temperatury procesu. W specyficznych przypadkach obserwujemy jednakże tendencję odwrotną, na przykład w procesie adsorpcji paracetamolu z rozcieńczonego roztworu [102]. Efekt ten był niezależny od rodzaju węgla, wielkości powierzchni i pH roztworu. Wynika to najprawdopodobniej ze zmian w strukturze krystalicznej adsorbentu. Również Jain i inni [103] zaobserwowali ze wzrostem temperatury wzrost adsorpcji metylofenoli na adsorbencie węglowym. Przypuszcza się, że w wyższej temperaturze następuje rozerwanie wiązań wodorowych pomiędzy metylopo pochodnymi fenolu a cząsteczkami wody. Obecność tych wiązań zwiększa rozpuszczalność związku w wodzie, a zatem ich rozerwanie przyczyni się do zmniejszenia rozpuszczalności, a tym samym zwiększa się powinowactwo tych związków do adsorpcji.

2.4. Adsorpcja związków organicznych z roztworów wodnych

2.4.1. Kinetyka adsorpcji z roztworu

W celu zbadania kinetyki adsorpcji z roztworów wodnych niezbędne są modele umożliwiające określenie udziału w mechanizmie adsorpcji procesów przenoszenia masy i reakcji chemicznej. Istnieje wiele modeli, takie jak model dyfuzji na homogenicznej powierzchni, model dyfuzji w porach czy model dyfuzji heterogenicznej, które zostały zastosowane do opisu transportu cząsteczek do powierzchni adsorbentu podczas adsorpcji statycznej [104]. Jednakże ich matematyczna złożoność sprawia, że modele te są niewygodne do praktycznego stosowania [105].

Do najprostszych i najczęściej stosowanych modeli opisujących kinetykę adsorpcji w warunkach statycznych należą pseudo równanie kinetyczne pierwszego rzędu, nazywane również równaniem Lagergrena, pseudo równanie kinetyczne drugiego rzędu, model dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej i równanie Elovicha [106-111]. Kinetykę adsorpcji związków

organicznych najczęściej opisuje się pseudo równaniami kinetycznymi pierwszego i drugiego rzędu, które łatwo można przedstawić w postaci liniowej. Równanie Lagergrena jest wyrażone następująco:

$$\log(q_{r\text{ eks}}-q_t)=\log q_{r\text{ w}}-k_1 t/2,303 \quad (2.1)$$

natomiast równanie kinetyczne drugiego rzędu ma postać:

$$t/q_t=1/k_2 q_{r\text{ w}}^2+t/q_{r\text{ w}} \quad (2.2)$$

gdzie t i q_t - odpowiednio czas (min) i ilość zaadsorbowana po czasie t (mg/g), $q_{r\text{ eks}}$ (mg/g) - ilość substancji zaadsorbowanej w stanie równowagi odczytana z danych doświadczalnych, $q_{r\text{ w}}$ (mg/g) - ilość substancji zaadsorbowanej w stanie równowagi wyliczona z równań, k_1 (1/min) i k_2 (g/min mg) - stałe szybkości odpowiednio w równaniu pierwszego i drugiego rzędu.

Często porównuje się, który z tych modeli lepiej opisuje badany układ adsorpcyjny [109-111]. Ostatnie badania Aziziana [112] wykazały, że zależy to, w dużej mierze od stężenia wyjściowego roztworu. Wykazano, że ze wzrostem stężenia współczynnik dopasowania dla równania drugiego rzędu maleje, a dla równania pierwszego rzędu rośnie. Równania te nie definiują i nie opisują mechanizmu adsorpcji. W układach adsorpcyjnych, w których czynnikami limitującymi kinetykę adsorpcji może być dyfuzja wewnątrzcząsteczkowa stosuje się model dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej zaproponowany przez Webera i Morrisa [20,106,108,110,111]. Model ten wyrażony jest równaniem:

$$q_t=k_p t^{1/2} \quad (2.3)$$

gdzie k_p (mg/g min) jest stałą szybkości dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej. Jeżeli wykres tej funkcji nie jest linią prostą w całym zakresie doświadczalnym to świadczy o tym, że więcej niż jeden proces decyduje o szybkości adsorpcji.

Wiadomo, że adsorpcja z roztworu obejmuje kilka zachodzących po sobie etapów:

- transport z fazy objętościowej do warstwy granicznej,
- dyfuzję w filmie granicznym,
- dyfuzję w strukturze wewnętrznej - dyfuzja porowa lub dyfuzja powierzchniowa,
- adsorpcję właściwą czyli lokalizację cząsteczek adsorbentu na aktywnych miejscach powierzchni wewnętrznej.

Ten ostatni z etapów adsorpcji zachodzi najszybciej, więc nie limituje kinetyki adsorpcji. O kinetyce decydują procesy najwolniej zachodzące. A zatem, dyfuzja na granicy faz, lub wewnątrz porów, ewentualnie oba te zjawiska wspólnie będą czynnikami limitującymi szybkość adsorpcji w warunkach statycznych.

Wielkość cząsteczki adsorbowanej, stężenie adsorbentu, współczynnik dyfuzji cząsteczek adsorbentu w fazie objętościowej i w porach są głównymi czynnikami limitującym szybkość adsorpcji. Ponadto powinowactwo adsorbentu do adsorbentu oraz stopień i intensywność mieszania wpływają również na szybkość adsorpcji. Zazwyczaj transport w fazie objętościowej jest głównym czynnikiem decydującym o szybkości adsorpcji w układach,

w których jest słabe mieszanie, niskie stężenie adsorbentu, mała wielkość cząsteczki adsorbowanej oraz wysokie powinowactwo adsorbentu do adsorbentu. Natomiast dyfuzja wewnątrzcząsteczkowa jest głównym czynnikiem wpływającym na szybkość adsorpcji w układach, które charakteryzują się wysokim stężeniem adsorbentu, dobrym mieszaniem, dużymi wymiarami cząsteczek adsorbowanych oraz niskim powinowactwem adsorbentu do adsorbentu [106,113].

W procesach, w których zachodzą procesy chemisorpcji na powierzchni ciała stałego i nie ma procesów desorpcji, obserwujemy spadek szybkości adsorpcji z czasem w wyniku wzrostu pokrycia powierzchni cząsteczkami adsorbentu. Jeżeli zachodzą procesy chemisorpcji, to do opisu kinetyki można zastosować równanie Elovicha [110]:

$$dq_t/dt = a \exp(-bq_t) \quad (2.4)$$

gdzie a i b - stałe wyliczone tylko dla jednego eksperymentu. Zakładając, że po czasie $t=0$ nazwanym t_0 ilość zaadsorbowana $q_t=0$ oraz, że $t>t_0$, równanie Elovicha sprowadza się do postaci liniowej uproszczonej:

$$q_t = (1/b) \ln(ab) + (1/b) \ln t \quad (2.5)$$

Uważa się, że stała b wyraża liczbę miejsc adsorpcji dostępnych dla adsorbentu.

2.4.2. Nadmiarowe izotermi adsorpcji

Równowagowe izotermi adsorpcji są niezbędne do opisu sposobu oddziaływania adsorbentu z adsorbentem i optymalizacji procesów adsorpcji. Stąd dopasowywanie danych doświadczalnych do modeli teoretycznych czy empirycznych jest istotne dla interpretacji i przewidywania zachowań cząsteczek adsorbentu podczas procesów adsorpcji. Najczęściej do opisu procesów adsorpcji na ciałach stałych z roztworów stosuje się równanie Langmuira i równanie Freundlicha [17,18,108,114,115]. W ostatnich latach próbuje się również stosować równania Dubinina-Raduszkiewicza, Redlicha-Petersona i inne [36,106,115,116].

Równanie izotermi Langmuira

Równanie Langmuira opisuje model adsorpcji prowadzącej do utworzenia na powierzchni adsorbentu monomolekularnej warstwy. Zakłada się, że na powierzchni istnieje pewna określona liczba jednorodnych energetycznie centrów, miejsc adsorpcji, z których każde zdolne jest zaadsorbować tylko jedną cząsteczkę adsorbentu. Ponadto przyjmuje się, że pomiędzy zaadsorbowanymi na powierzchni ciała stałego cząsteczkami nie występują żadne oddziaływania. Równanie Langmuira ma postać [90,117]:

$$q_r = q_m b c_r / (1 + b c_r) \quad (2.6)$$

gdzie, c_r - stężenie równowagowe roztworu (mg/dm^3), q_r - ilość substancji zaadsorbowanej w stanie równowagi w przeliczeniu na 1 g adsorbentu (mg/g), q_m - maksymalna wartość

adsorpcji (mg/g), b - stała Langmuira, która powiązana jest z energią adsorpcji w następujący sposób:

$$b = K \exp (E/RT) \quad (2.7)$$

gdzie, E -energia adsorpcji, R -stała gazowa, T -temperatura. K jest stałą proporcjonalną do iloczynu współczynnika podziału adsorpcji i desorpcji. Langmuir założył, że powierzchnia adsorbentu jest homogeniczna, a zatem ciepło adsorpcji nie zależy od stopnia pokrycia powierzchni.

Przekształcając równanie Langmuira (2.6) do postaci liniowej (2.8) można graficznie wyznaczyć wartość q_m i b .

$$c_r/q_r = 1/q_m b + c_r/q_m \quad (2.8)$$

Gdy równanie Langmuira opisuje dane doświadczalne można wyznaczyć istotny dla charakterystyki równania Langmuira bezwymiarowy czynnik podziału R_L [33,34,104,116-119] który zdefiniowany jest następująco:

$$R_L = 1/(1+b c_0) \quad (2.9)$$

gdzie c_0 to wyjściowe stężenie roztworu (mg/dm³). Czynnik ten związany z kształtem, określa intensywność procesów adsorpcji. Adsorpcja zachodzi słabo, gdy $R_L > 1$, a liniowo zależy od stężenia adsorbentu, gdy $R_L = 1$. Dla $0 < R_L < 1$ oznacza, że proces przebiega intensywnie, a ma charakter nieodwracalny, gdy $R_L = 0$.

Równanie BET

Brunauer, Emmett, Teller opierając się na założeniach teorii Langmuira opracowali równanie (równanie BET) do opisu adsorpcji wielowarstwowej. W procesie adsorpcji, gdy cząsteczka adsorbowana trafia na zajęte miejsce powierzchni adsorbentu nie opuszcza go, lecz tworzy krótkotrwały kompleks adsorpcyjny. Ze wzrastającym stężeniem, gdy zmniejsza się liczba miejsc aktywnych nie zajętych, zaczynają się tworzyć podwójne, potrójne kompleksy adsorpcyjne. Model BET zakłada możliwość zastosowania równania Langmuira do każdej warstwy adsorpcyjnej i wyrażony jest równaniem [90,117]:

$$q_r = (Bq_m c_r / c_0) / (1 - c_r / c_0) [1 + (B-1)c_r c_0] \quad (2.10)$$

gdzie c_r - stężenie równowagowe roztworu (mg/dm³), c_0 - stężenie początkowe roztworu (mg/dm³), q_r - ilość substancji zaadsorbowanej w stanie równowagi w przeliczeniu na 1 g adsorbentu (mg/g), q_m - maksymalna wartość adsorpcji (mg/g), B - stała, która jest funkcją temperatury.

Równanie izotermi Freundlicha

Równanie Freundlicha jest pierwszym i najlepiej znanym równaniem empirycznym stosowanym do opisu układów heterogenicznych, które scharakteryzować można za pomocą czynnika heterogeniczności $1/n$. Równanie to dobrze opisuje adsorpcję odwracalną z

roztworów rozcieńczonych. W teorii Freundlicha liczba zaadsorbowanych cząsteczek przy całkowitym pokryciu powierzchni adsorbentu nie może być większa od liczby miejsc aktywnych. Równanie to ma postać [90,117]:

$$q_r = K_f c_r^{1/n} \quad (2.11)$$

gdzie K_f ($\text{mg}^{1-1/n} \text{ l}^n/\text{g}$) - stała empiryczna izotermy Freundlicha związana z pojemnością adsorbentu, $1/n$ - stała związana z powinowactwem adsorbentu do adsorbentu; im wartość ta jest bliższa zeru tym powinowactwo jest większe [110,114]. Powyższe stałe można wyznaczyć graficznie przekształcając równanie Freundlicha do postaci logarytmicznej:

$$\ln q_r = \ln K_f + 1/n \ln c_r \quad (2.12)$$

Równanie Dubinina-Raduszkiewicza (DR)

Model Dubinina-Raduszkiewicza nie opiera się na procesach opisujących adsorpcję fizyczną, jak równanie Langmuira czy BET, skupia się na energii adsorpcji. Aby zastosować równanie DR do adsorpcji z roztworu zakłada się, że niezależnie od stężenia adsorbentu, ilość substancji zaadsorbowanej jest gaussowską funkcją potencjału Polanyiego:

$$q_r = q_{DR} \exp(-B\epsilon^2) \quad (2.13)$$

gdzie ϵ wyrażone jest jako (2.14):

$$\epsilon = RT \ln(1 + 1/c_r) \quad (2.14)$$

q_{DR} jest to maksymalna ilość substancji zaadsorbowanej w mikroporach, a B jest stałą związaną z energią adsorpcji E w następujący sposób:

$$E = (2B)^{-1/2} \quad (2.15)$$

Forma liniowa równania DR (2.16) pozwala obliczyć stałą B i q_{DR} .

$$\ln q_r = \ln q_{DR} - B\epsilon^2 \quad (2.16)$$

Dubinina założył, że dystrybucja szerokości porów jest heterogeniczna i może być opisana funkcją Gaussa. Przyjmuje objętościowe zapełnianie mikroporów będące efektem zwiększonego potencjału adsorpcyjnego wynikającego z nakładania się potencjałów adsorpcyjnych sąsiadujących blisko ścian. Dla powierzchni płaskiej podwyższone ciepło adsorpcji występuje przy tworzeniu monowarstwy, a w przypadku mikroporów ciepło adsorpcji jest podwyższone przy wypełnianiu mikroporów.

2.4.3. Adsorpcja związków organicznych

Procesy adsorpcji na węglach aktywnych są jedną z podstawowych, a zarazem najczęściej stosowanych i najefektywniejszych metod oczyszczania wody. Często adsorpcję związków organicznych stosuje się do określania pojemności sorpcyjnej badanego materiału.

2.4.3.1. Fenole

Rozkład substancji organicznych jest naturalnym źródłem fenolu i jego pochodnych w środowisku naturalnym. Znacznie większe ilości tych związków są wynikiem działalności człowieka, rozkładu środków ochrony roślin oraz przemysłu chemicznego, głównie rafineryjnego, farmaceutycznego, produkcji polimerów i środków czystości. W obecności fenolu w wodzie przeznaczonej do picia tworzą się podczas procesu chlorowania wody chlorofenole. Związki fenolowe nie tylko nadają nieprzyjemny zapach i smak wodzie, ale w wyniku bioakumulacji i trudności w degradacji są toksyczne dla organizmów żywych. O tym jak toksyczne i groźne dla życia są fenole, a zwłaszcza jego chloropochodne, świadczy fakt umieszczenia 11 z nich na liście 126 najgroźniejszych zanieczyszczeń wyznaczonych przez Environmental Protection Agency w USA [120,121].

Wiele różnych metod stosuje się do usuwania związków fenolowych, ale najskuteczniejszą i najczęściej stosowaną jest adsorpcja. Ponadto, adsorpcja związków fenolowych z roztworów wodnych bardzo często stosowana jest do określania przydatności materiałów sorpcyjnych do adsorpcji związków organicznych. Badania wykazały, że w usuwaniu fenoli najskuteczniejsze są węgle aktywne, a proces ten uzależniony jest od wielu czynników.

Jain i inni [103] badali przydatność adsorbentów otrzymanych z odpadów przemysłowych w usuwaniu metylofenoli. Badania wykazały, że węgle aktywne były znacznie skuteczniejsze w usuwaniu tych związków z wody w porównaniu do wielkopieczowego żużla, osadu i pyłu stosowanych jako adsorbenty. Wynikało to z posiadania przez materiały węglowe, znacznie bardziej rozwiniętej powierzchni porów. Stopień usunięcia metylofenoli zmieniał się w kierunku 2,4,6-trimetylofenol > 2,4-dimetylofenol > 4-metylofenol > 2-metylofenol. Zaobserwowano, że stopień usunięcia metylofenoli rośnie ze spadkiem rozpuszczalności.

Wzrost powierzchni właściwej węgla aktywnego nie jest równoznaczny ze wzrostem pojemności sorpcyjnej wobec fenoli. Badania Hsieh i innych [122] wykazały, że oprócz powierzchni dostępnej dla cząsteczek adsorbentu, na pojemność sorpcyjną w znacznym stopniu wpływa energia adsorpcji, która zależy od rozkładu mikroporów. Gdy dystrybucja mikroporów przesuwiała się w kierunku większych porów, zaobserwowano spadek pojemności sorpcyjnej w przeliczeniu na jednostkę powierzchni. Caturla i inni [123] w badaniach adsorpcji podstawionych fenoli na węglach aktywnych stwierdzili podobną zależność. Wykazano, że gdy w strukturze porowatej węgla przeważają wąskie mikropory, to adsorpcja fenoli jest proporcjonalna do wzrastającej powierzchni S_{BET} . Jeżeli przeważają szersze mikropory, to na adsorpcję ma wpływ również charakter chemiczny powierzchni. Daifullah i inni [120] badając adsorpcję fenolu, m-krezolu, p-krezolu, 2-chlorofenolu, 4-nitrofenolu, 2,4-dichlorofenolu i 2,4-dinitrofenolu potwierdzili, że adsorpcja nie zależy

wyłącznie od powierzchni i objętości porów, ale również od ich dystrybucji. Ponadto stwierdzili, że adsorpcja jest w głównej mierze funkcją wymiarów cząsteczki adsorbentu (masy molowej, objętości molowej, powierzchni siadania i średnicy) i maleje ze wzrostem rozpuszczalności i pK_a fenoli. Do podobnych wniosków doszli Moreno-Castilla i inni [99], którzy badali adsorpcję fenolu, p-krezolu, m-chlorofenolu, m-aminofenolu i p-nitrofenolu na węglach aktywnych otrzymanych z węgla bitumicznego. W pracy tej podkreśla się, że powinowactwo związków fenolowych do powierzchni węgla wynika z utworzenia kompleksu donorowo-akceptorowego pomiędzy pierścieniem aromatycznym fenolu a zasadowymi miejscami na powierzchni węgla (zasadowe tlenowe grupy funkcyjne bądź/i miejsca warstwy grafenowej bogate w π elektrony). W związku z tym powinowactwo wzrasta ze wzrostem zasadowości powierzchni i właściwościami elektrofijnymi podstawników. Również i inni badacze [99,124-128] wskazują, że adsorpcja fenoli zachodzi poprzez tworzenie kompleksów donorowo-akceptorowych pomiędzy pierścieniem aromatycznym fenoli a zasadowymi miejscami adsorpcji na powierzchni węgla aktywnego. Nie jest jednak jednoznacznie określone, które, czy zasadowe tlenowe grupy funkcyjne czy π elektrony warstwy grafenowej, odgrywają ważniejszą rolę w tych procesach. Z kolei Haydar i inni [124] w badaniach adsorpcji p-nitrofenolu na węglach aktywnych o różnym stopniu utlenienia powierzchni, wykluczyli udział tlenowych grup funkcyjnych w tworzeniu wiązań donorowo-akceptorowych. Wskazują, że istotniejszą rolę odgrywają oddziaływania z zasadowymi miejscami warstwy grafenowej.

Procesy adsorpcji pochodnych fenoli interpretowano w oparciu o równania Freundlicha i Langmuira.

2.4.3.2. Barwniki

Przemysł taki jak papierniczy, tekstylny, tworzyw sztucznych, kosmetyczny i inne, powszechnie stosują duże ilości różnorodnych barwników, które przedostają się następnie do środowiska, głównie wód. Większość z nich już przy niewielkich stężeniach może niekorzystnie oddziaływać na łańcuch troficzny i wpływać na życie organizmów wodnych, a także być przyczyną problemów zdrowotnych ludzi. Barwniki często wywołują alergie, podrażnienia skóry, wiele z nich uważanych jest za czynniki muta- i kancerogenne. Duży problem stanowi również ich późniejsza utylizacja z powodu odporności na bio- i fotodegradację.

Wiele różnych technik oczyszczania wody zostało zaproponowanych i zastosowanych do usuwania barwników, między innymi procesy utleniania, filtracji, ozonowania czy koagulacji [129-132]. Często stosowaną metodą oczyszczania wody z rozpuszczonych w niej barwników jest adsorpcja. W ostatnich latach intensywnie bada się

możliwości zastosowania do uzdatniania wody niekonwencjonalnych i tanich adsorbentów niewęglowych jak minerały [133-135], torf [135], i różnego rodzaju pozostałości roślinne [19,136-139], na przykład włókna kokosowe. Pojemność sorpcyjna takich materiałów jest zazwyczaj niewielka. Znacznie lepsze właściwości sorpcyjne wykazują węgle aktywne.

Zainteresowanie adsorpcją barwników na materiałach węglowych spowodowane jest zarówno względami praktycznymi, jak i podstawowymi, gdy barwniki stosowane są do modelowania zjawisk adsorpcji naturalnych związków organicznych lub charakteryzowania i określania struktury porowatej adsorbentu. Na podstawie adsorpcji substancji wskaźnikowych, którymi są na przykład błękit metylenowy, indol, melasa czy jod, wyznacza się pojemność adsorpcyjną węgla handlowych.

Dotychczasowe badania wykazały, że adsorpcja barwników w dużej mierze uzależniona jest od struktury porowatej adsorbentów węglowych. Zazwyczaj ze wzrostem średniej szerokości porów, wzrostem objętości lub powierzchni mezoporów rośnie pojemność sorpcyjna względem barwników. Hsieh i inni [36] badając adsorpcję fenolu, jodu i taniny na węglach aktywnych wykazali, że pojemność sorpcyjna jest rosnącą funkcją objętości mezoporów. Ponadto stwierdzili, że obecność mezoporów zwiększa adsorpcję w mikroporach. Tamai i inni [139] na podstawie adsorpcji kwasowych i zasadowych barwników wykazali, że na adsorpcję, zwłaszcza dużych cząsteczek barwników, większy wpływ ma dystrybucja szerokości porów niż powierzchnia wewnętrzna adsorbentu. Zaobserwowano również, że duże znaczenie w adsorpcji barwników mają oddziaływania elektrostatyczne pomiędzy adsorbowaną cząsteczką a powierzchnią węgla aktywnego. Pendleton i inni [97] badając adsorpcję izoborneolu metylu wykazali, że związek ten lepiej adsorbuje się na mniej hydrofilowym węglu, pomimo słabiej rozwiniętego układu mezoporów. Faria i inni [140] zbadali wpływ różnych grup funkcyjnych obecnych na powierzchni węgla aktywnego na adsorpcję anionowych i kationowych barwników. W przypadku adsorpcji barwników kwasowych istnieje zależność pomiędzy ilością zasadowych grup powierzchniowych a wielkością adsorpcji. Stwierdzono, że oddziaływania pomiędzy beztlenowymi zasadowymi grupami typu Lewisa i zdelokalizowanymi elektronami w pierścieniu aromatycznym cząsteczki barwnika oraz elektrostatyczne oddziaływania pomiędzy anionami a dodatnio naładowanymi grupami powierzchniowymi węgla stanowią główny mechanizm adsorpcji. W przypadku adsorpcji cząsteczek barwników zasadowych pomimo pozytywnego wpływu na adsorpcję tlenowych grup kwasowych na powierzchni węgla stwierdzono, że mechanizm adsorpcji jest dwutorowy. W adsorpcję barwników zasadowych zaangażowane są zarówno siły dyspersyjne jak i oddziaływania elektrostatyczne.

W badaniach zdolności sorpcyjnej materiałów porowatych autorzy prac opierają się głównie na modelu Langmuira i Freundlicha. Natomiast kinetykę adsorpcji interpretują w oparciu o pseudo równania kinetyczne pierwszego i drugiego rzędu, lub model dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej.

2.4.3.3. Kwasy huminowe

Substancje humusowe są naturalnymi polielektrolitami powszechnie występującymi w glebie, wodach, rzekach, w węglach brunatnych oraz innych naturalnych materiałach. Są to produkty biogeochemicznego rozkładu materiałów pochodzenia roślinnego i zwierzęcego. Do niedawna uważano, że substancje te są nieszkodliwe dla zdrowia, a jedynie względy estetyczne wymagają ich usunięcia w procesach uzdatniania wody. Jednakże obecność substancji humusowych w wodzie nie tylko nadaje jej nieprzyjemny zapach, barwę, smak, ale również właściwości toksyczne. Substancje humusowe stanowią łatwo dostępne źródło węgla, co sprzyja nadmiernemu rozwojowi flory bakteryjnej. Duża zdolność kwasów huminowych do wiązania metali ciężkich, pestycydów, herbicydów i innych związków organicznych przyczynia się do znacznego zwiększenia stężenia tych związków oraz ułatwia ich transport w wodzie. Ponadto kwasy huminowe, podczas procesów chlorowania wody, reagują z chlorem, efektem czego jest powstawanie trihalometanów, które zostały uznane za substancje kancerogenne dla człowieka [141-143]. Ostatnie doniesienia literaturowe wykazują, że obecność kwasów huminowych w wodach skażonych arsenem a spożywanych przez mieszkańców Tajwanu może być istotnym czynnikiem etiologicznym przyczyniającymi się do nasilenia rozwoju choroby czarnych stóp [144].

Substancje humusowe zaliczane są do zanieczyszczeń wielkocząsteczkowych. Masy cząsteczkowe wynoszą od kilku do kilkudziesięciu tysięcy, a średnice cząsteczek są rzędu 3–10 nm i więcej.

W wodach naturalnych substancje humusowe spotykane są w postaci rozpuszczonej, koloidalnej i trwałych zawiesin. Postać w jakiej występują, zależy od odczynu wody. W środowisku kwaśnym lub obojętnym występują przede wszystkim jako ujemne koloidy, natomiast w środowisku zasadowym głównie w postaci zdysocjowanej. W zakresie $\text{pH} \geq 8,0$ z grupy hydroksylowej oddysocjują jony H^+ , natomiast przy $\text{pH} = 4,6 - 4,9$ rozpoczyna się dysocjacja z grup karboksylowych

Istnieje wiele teorii na temat składu substancji humusowych. Według jednej z nich składniki związków humusowych można podzielić na trzy grupy [145,146]:

Kwasy fulwowe (87,2 %) są to kwasy rozpuszczalne w wodzie i alkaliach, nie wytrącające się pod wpływem kwasów. Wyodrębnia się je po wyługowaniu kwasów humusowych i hymatomelanowych [147,148].

Kwasy hymatomelanowe (11,7 %) są rozpuszczalne w alkaliach i etanolu, ulegają strącaniu pod wpływem kwasu solnego. Huminy natomiast są nierozpuszczalne w wodzie, w zimnych roztworach alkaliów i rozpuszczalnikach organicznych [147,148].

Kwasy humusowe (1,1 %) są to kwasy rozpuszczalne w wodnych roztworach alkaliów, szczawianu sodu i fluorku sodu, nierozpuszczalne w etanolu i strącające się kwasem solnym

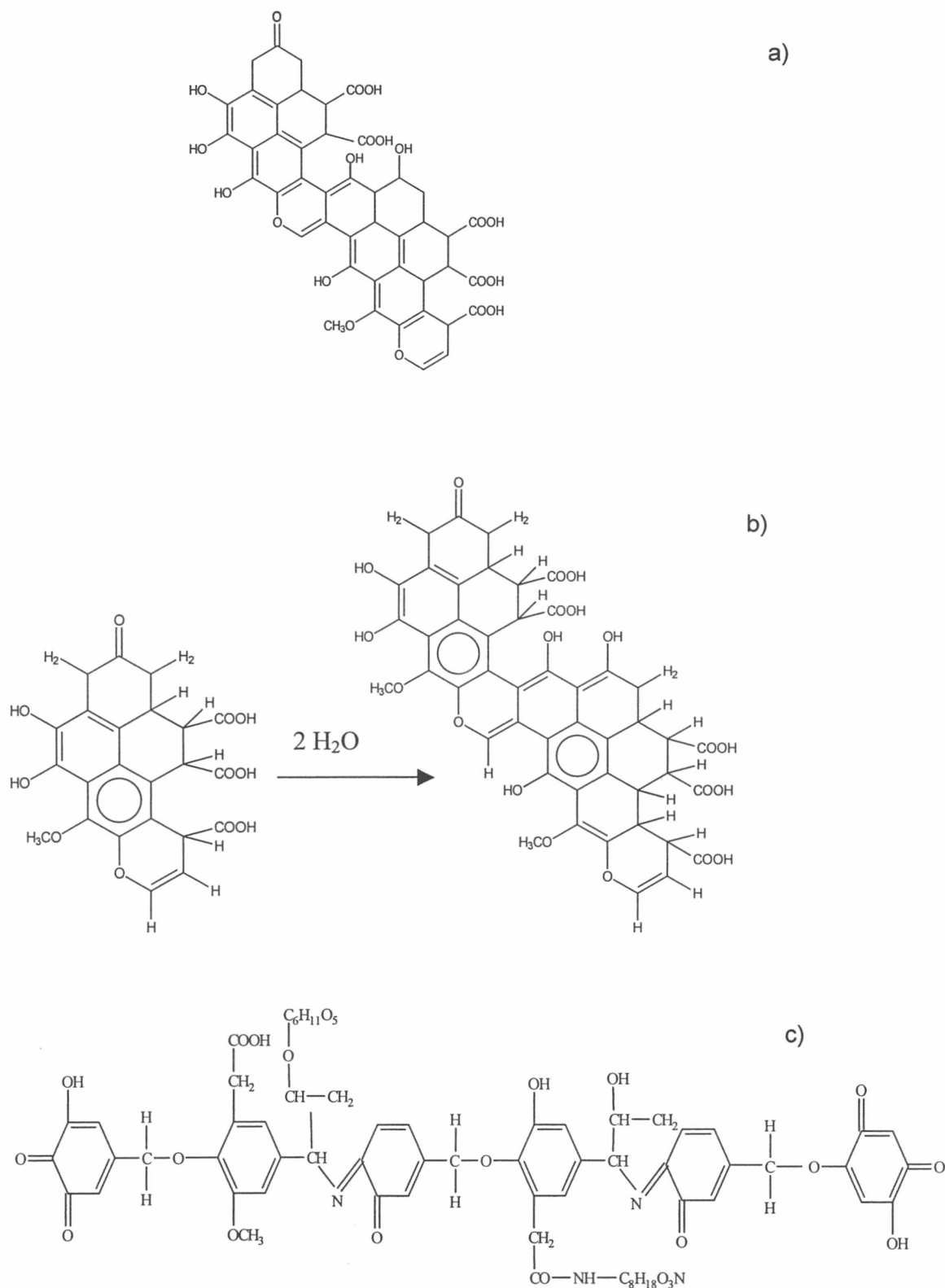
[147,148]. Są słabymi kwasami organicznymi, stałe ich dysocjacje są rzędu 10^{-4} - 10^{-5} . Odczyn ich roztworów (pH) wynosi około 3,5 zależnie od stężenia. Mają charakter koloidów o ładunku ujemnym. W roztworach silnie zasadowych tworzą roztwory rzeczywiste. Kwasom huminowym przypisywane są różne wzory empiryczne: $C_{66}H_{24}COOH$, $C_{64}H_{41}O_{14}(COOH)_4(OH)_4 \cdot O \cdot CH_2OH$, $C_{59}H_{41}O_{17}(COOH)_4(OH)_3$. Wzorom tym odpowiadają masy cząsteczkowe od 1278 do 1336 [149].

Pomiędzy tymi umownie przyjętymi grupami związków istnieje wiele substancji o charakterze przejściowym. Na podstawie budowy morfologicznej nie można określić, którą grupę substancji można uznać za pierwotną. Biochemiczne procesy zachodzące w środowisku wodnym stwarzają możliwość przechodzenia jednej grupy w drugą. Udział kwasów huminowych w składzie substancji humusowych z tego samego źródła może być większy zimą niż latem. Powodem jest prawdopodobnie wpływ niskiej temperatury, hamującej procesy biochemiczne. W temperaturach wyższych następuje rozkład kwasów huminowych, w wyniku którego wzrasta udział procentowy kwasów fulwowych.

Mimo bardzo licznych prac budowa kwasów huminowych nie jest dotąd dostatecznie poznana. Pewien pogląd na to zagadnienie dają modele strukturalne kwasów Ludmiły [149], Thielego i Kettnera [150,151], Fuchsa [150,151], Dragunowa [1149], Flebecka [151] i Kucharenki [150,151]. Większość modeli została opracowana na podstawie badań kwasów huminowych wyekstrahowanych z węgla brunatnych. Modele te są stosowane również do opisu kwasów huminowych pochodzących z innych źródeł. *Rysunek 2.15.* przedstawia modele strukturalne kwasów huminowych. Pierwszy z nich, model Ludmiły obrazuje skondensowany układ, gdzie nie ma rozbudowanych łańcuchów bocznych. Na obrzeżach zaznaczone są grupy karboksylowe, fenolowe, metoksyłowe charakterystyczne dla tych kwasów. Model Fuchsa przedstawia także skondensowany układ aromatyczny z benzopirenem jako pierścieniem centralnym. Układ ten nie ma łańcuchów bocznych. Model Dragunowa stanowi układ o budowie linearnej, którego podstawą jest pierścień sześciocząłowy z podwójnym wiązaniem chinoidowym. Pierścienie są powiązane mostkami tlenowymi, a na ich peryferiach są obecne liczne łańcuchy boczne.

Przyczyną różnic w budowie kwasów huminowych pod względem ilości poszczególnych grup w cząsteczce, stopnia kondensacji oraz wielkości cząsteczek i stanu koloidalnego są różnice w budowie biologicznej substancji wyjściowej, przebiegu jej rozkładu biologicznego i stopniu uwęglenia, a także wtórne przemiany, na przykład spowodowane utlenianiem [152].

W Tabeli 2.2 przedstawiono skład elementarny kwasów huminowych wyekstrahowanych z różnych źródeł. Kwasy huminowe o pochodzeniu węglowym w porównaniu do pozostałych kwasów huminowych mają zdecydowanie większą zawartość pierwiastka C, zbliżoną do zawartości pierwiastka C w materiale wyjściowym oraz mniejszą zawartość tlenu.



Rysunek 2.15

Modele budowy kwasów huminowych według: a) Ludmiły; b) Fuchsa; c) Dragunowa

Tabela 2.2

Analiza elementarna kwasów huminowych wyekstrahowanych z różnych źródeł

Kwasy huminowe wyekstrahowane z:	Zawartość pierwiastków, %mas.		
	C	H	O
Węgla twardego Miesbach [*]	68,25	4,79	26,96
Węgla Leonardite ^{**}	63,10	3,70	31,00
Węgla ziemistego Kraft [*]	62,69	4,87	32,44
Węgla ziemisto-ksylitowego Ilse [*]	61,40	3,97	34,63
Młodego węgla brunatnego ^{***}	61,37	3,29	33,19
Ziemi ^{**}	58,00	3,80	33,70
Torfu ^{**}	56,60	4,10	35,40
Torfu ^{***}	55,09	4,54	35,71
Rzeki Suwannee ^{**}	53,50	4,20	41,30
Ziemi leśnej w Holandii ^{****}	52,90	5,40	39,30
Torfu w Irlandii ^{****}	52,1	5,10	39,90

* [153], ** [154], *** [155], **** [156]

W strukturze kwasów huminowych wyróżnia się związki aromatyczne, heterocykliczne, chinoidowe, struktury furanu, indolu, puryny i pirymidyny. Kwasy huminowe zawierają od 2,6 do 5,1% mas. azotu. Charakterystyczne dla kwasów huminowych są grupy karboksylowe, hydroksylowe (fenolowe, alkoholowe), karbonylowe i metoksyłowe. Ich zawartość w kwasach huminowych pochodzących z różnych źródeł jest różna. Na przykład Ritchie i współautorzy [156] zaobserwowali znacznie większy udział grup fenolowych w kwasach huminowych wyekstrahowanych z wody w porównaniu z kwasami wyekstrahowanymi z ziemi.

Grupy karboksylowe i fenolowe mają największy wpływ na ładunek, jaki wykazuje cząsteczka kwasów w roztworze. W wyniku dysocjacji tych grup, ze wzrostem pH roztworu obserwujemy wzrost ujemnego ładunku cząsteczek kwasów huminowych. O tym jak niejednorodne są cząsteczki kwasów huminowych świadczy również to, że cząsteczki poszczególnych frakcji kwasów huminowych również różnią się, zarówno udziałem grup funkcyjnych, jak i zawartością węgla w strukturach aromatycznych i alifatycznych. Zaobserwowano, że frakcje kwasów huminowych charakteryzujące się małymi wymiarami cząsteczek są bardziej aromatyczne i odznaczają się większym udziałem tlenowych grup funkcyjnych, głównie karboksylowych i fenolowych. Frakcje kwasów huminowych zbudowanych z dużych cząsteczek są bardziej alifatyczne i mniej polarne [154,157].

Złożona natura kwasów huminowych sprawia, że trudno znaleźć metodę skuteczną w ich usuwaniu z wody. Dotychczas w tym celu stosowano chemiczną koagulację, separację membranową, sorpcję na piasku, minerałach, syntetycznych żywicach i węglach aktywnych [158-164].

Brak precyzyjnie określonej struktury chemicznej stwarza problemy w prognozowaniu

zachowania się kwasów huminowych w procesach adsorpcyjnych. W przypadku adsorpcji na minerałach zaobserwowano preferencyjną adsorpcję wielkocząsteczkowych frakcji kwasów huminowych, co miało wynikać z większej hydrofobowości tych frakcji [161,162]. Takich zależności nie zaobserwowano w przypadku adsorpcji na węglach aktywnych. Może to wynikać z faktu, że adsorpcja na minerałach zachodzi głównie na powierzchni zewnętrznej ziaren minerałów, podczas gdy na węglu aktywnym cząsteczki są adsorbowane przede wszystkim w porach. Ze względu na duże wymiary cząsteczek kwasów huminowych preferowane do procesów adsorpcji są materiały porowate o rozwiniętej strukturze mezoporów. Ponieważ kwasy huminowe są polielektrolitami również ich charakter chemiczny, pH roztworu i siła jonowa wpływają na procesy adsorpcji tych związków [91,165-167].

Karanfil i inni [154] badali wpływ wielkości cząsteczek i charakteru chemicznego różnych kwasów huminowych oraz rozpuszczalnych związków organicznych (*dissolved organic matter*) na adsorpcję na granulowanych węglach aktywnych. Zaobserwowano, że adsorpcja tych związków maleje ze wzrostem wymiarów ich cząsteczek, ale równocześnie nie był to jedyny parametr decydujący o adsorpcji. Powinowactwo badanych związków do granulowanych węgli aktywnych zostało również powiązane z ilością kwasowych grup tlenowych w przeliczeniu na cząsteczkę. Obserwowano wzrost adsorpcji, gdy ilość grup kwasowych rosła, ale tylko do pewnego stopnia. Obecność tych grup w dużej ilości poprawia rozpuszczalność związku. Zwiększa się hydrofilowość kwasów huminowych i przekroczenie pewnego poziomu zawartości grup kwasowych powoduje zahamowanie procesu adsorpcji. Ci sami autorzy w innej pracy [165] wykazali, że zwiększanie siły jonowej roztworu zwiększa adsorpcję kwasów huminowych. Preferencyjnie adsorbowane są frakcje cząsteczek kwasów huminowych o małych masach cząsteczkowych. Ponadto stwierdzili, że adsorpcja kwasów huminowych w dużym stopniu uzależniona jest od stosunku wielkości cząsteczek do wymiarów porów w adsorbencie. Natomiast Starek i inni [163] wykazali, że w przypadku adsorpcji kwasów huminowych znaczenie odgrywają wyłącznie mezo- i makropory. Mikropory ze względu na swoje są wymiary są niedostępne dla cząsteczek kwasów huminowych. Również badania Han i innych [164] potwierdziły, że materiał bardziej mezoporowaty wykazuje lepsze własności sorpcyjne względem kwasów huminowych i niezależnie od pH roztworu.

Większość doniesień literaturowych dotyczy adsorpcji kwasów huminowych wyekstrahowanych z ziemi [141,165,166], wody [91,166,167] i komercyjnych kwasów huminowych, na przykład firmy Aldrich [160,163,165], natomiast niewiele jest doniesień o adsorpcji kwasów huminowych wyekstrahowanych z węgla brunatnych. Zagadnienie usuwania kwasów huminowych pochodzących z węgla brunatnych jest istotne dla tych rejonów, w których występują kopalnie węgla brunatnych, w związku z tym poznanie mechanizmu adsorpcji takich kwasów jest bardzo ważne.

III. CEL PRACY

Celem pracy było poznanie procesu adsorpcji związków organicznych z roztworów wodnych na węglach aktywnych. Jako modelowe adsorbaty wybrano związki o szerokim zakresie wielkości cząsteczek: kwasy huminowe, czerwień Kongo, cyjanokobalaminę i pochodne fenolu.

Pierwszy etap pracy obejmował przygotowanie odpowiedniego materiału sorpcyjnego. Opracowano metodę otrzymywania z węgla kamiennego mezoporowatych węgli aktywnych i przygotowano serię węgli mikroporowatych.

Drugi zasadniczy etap pracy obejmował procesy adsorpcji prowadzone w warunkach statycznych, które miały na celu określenie wpływu na adsorpcję następujących czynników:

- wymiarów przestrzennych cząsteczki, budowy chemicznej i właściwości adsorbatu;
- tekstury porowatej i natury chemicznej powierzchni węgla aktywnego;
- warunków prowadzenia procesu, w tym pH i siły jonowej roztworu.

W interpretacji wyznaczonych izoterm adsorpcji w funkcji czasu stosowano równanie kinetyczne pierwszego i drugiego rzędu, równanie Elovicha oraz model dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej. Do opisu procesu adsorpcji na podstawie wyznaczonych nadmiarowych izoterm równowagowych wykorzystano równanie Langmuira i równanie Freundlicha.

IV. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

4.1. Przedmiot badań

Surowcem wyjściowym do otrzymywania węgla aktywnych o rozwiniętej strukturze mezoporów były węgle:

- węgiel brunatny ziemisty z kop. Konin, odkrywka Lubstów
- węgiel płomienny typ 31.2 z kop. Kazimierz-Juliusz (KJ)
- węgiel gazowy typ 33 z kop. Szczyglówice (S)

Do badań wpływu charakteru chemicznego powierzchni węgla aktywnych na procesy adsorpcji wybrano węgiel aktywny CWZ 22 pyłowy (CWZ), otrzymywany w procesie aktywacji drewna przez firmę GryfSkand w Hajnówce.

W pracy zbadano adsorpcję związków organicznych z roztworów wodnych na otrzymanych węglach aktywnych. Jako adsorbaty zastosowano:

- pochodne fenolu:
 - 2-chlorofenol (OCF)
 - 4-chlorofenol (PCF)
 - 2,4-dichlorofenol (DCF)
 - 2,4,6-trichlorofenol (TCF)
 - 4-nitrofenol (PNP)
- cząsteczki barwne:
 - cyjanokobalamina (witamina B₁₂)
 - czerwień Kongo (CK)
- kwasy huminowe (KH):
 - kwasy huminowe wyekstrahowane z ziemistego węgla brunatnego ze złoża Sieniawa (S-KH)
 - kwasy huminowe wyekstrahowane ze zdemineralizowanego ziemistego węgla brunatnego ze złoża Lubstów (L-KH)
 - sól sodową kwasów huminowych dostarczoną przez firmę Aldrich (A-KH)

4.2. Metody badań

4.2.1. Charakterystyka węgla wyjściowych

Charakterystyka węgla wyjściowych obejmowała analizę techniczną i elementarną. Oznaczenia zostały wykonane według Polskich Norm:

wilgoć, W ^a	PN-80/G-04511
popiół, A ^a	PN-80/G-04512
części lotne, V ^{daf}	PN-81/G-04516
ciepło spalania, Q _s ^{daf}	PN-81/G-04513

Analizę zawartości pierwiastków C, H, N i S wykonano stosując analizator składu elementarnego VARIO El III firmy Elementar Analysensysteme. Zawartość tlenu w próbkach obliczono z różnicy na podstawie wzoru

$$O^{daf} = 100 - (C^{daf} + H^{daf} + N^{daf} + S_t^d), [\% \text{ mas.}] \quad (4.1)$$

4.2.2. Preparatyka węgli aktywnych o rozwiniętej strukturze mezoporowatej

Sposób otrzymywania mezoporowatych węgli aktywnych i zakres metod ich badań przedstawiono na *Rysunku 4.1*. Wybrane węgle wyjściowe były promowane związkami metali na drodze impregnacji i wymiany jonowej w celu rozwinięcia w procesie karbonizacji i aktywacji struktury mezoporów. Węgłe kamienne przed wymianą jonową utleniano lub sulfonowano, a węgiel brunatny zdemineralizowano.

Demineralizacja

W celu obniżenia zawartości substancji mineralnej węgiel brunatny poddano demineralizacji stosując 5N roztwór kwasu solnego. Proces prowadzono przez 24 h w temperaturze 60-70°C. Węgiel po odsączeniu przemywano wodą destylowaną do zaniku jonów chlorkowych w przesączu.

Utlenianie

Do utleniania stosowano kwas azotowy o stężeniach 20% dla węgla płomienno i 40% dla węgla gazowego. Proces prowadzono w temperaturze wrzenia pod chłodnicą zwrotną do momentu zaniku brunatnych tlenków azotu. Utlenione węgle przemywano wodą destylowaną do uzyskania obojętnego odczynu przesączu, następnie węgle suszono w suszarce w temperaturze 105-110°C przez 1 h.

Sulfonowanie

Węgłe sulfonowano stosując 96% kwas siarkowy w stosunku wagowym kwasu do węgla 9:1, w przeliczeniu na suchy węgiel. Proces prowadzono w kolbie trójszyjnej, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, mieszadło i termometr przez 1 h w temperaturze 125°C. Po reakcji węgle przemywano gorącą wodą destylowaną do uzyskania obojętnego odczynu przesączu. Wstępnie węgle suszono na powietrzu, a następnie w suszarce w temperaturze 40°C do uzyskania stałej masy.

Impregnacja

Procedura impregnacji polegała na mieszaniu 15 g węgla rozdrobnionego poniżej 0,2 mm w 0,50 dm³ tetrahydrofuranu zawierającego rozpuszczony związek metaloorganiczny

danego pierwiastka. Zawartość metalu w przeliczeniu na 1 g węgla w stanie suchym i bezpopiołowym wynosiła 2,5% mas. Proces prowadzono w atmosferze azotu przez 5 godzin. Rozpuszczalnik następnie odparowywano na wyparce próżniowej, a impregnowany węgiel suszono w suszarce próżniowej w temperaturze 40°C przez 20 h. Do impregnacji zastosowano następujące związki metaloorganiczne:

- acetyloacetonian itru $[\text{CH}_3\text{COCH}=\text{C}(\text{O}-)\text{CH}_3]_3\text{Y}\cdot x\text{H}_2\text{O}$; $\text{Y}(\text{acac})_3$
- acetyloacetonian ceru $[\text{CH}_3\text{COCH}=\text{C}(\text{O}-)\text{CH}_3]_3\text{Ce}\cdot x\text{H}_2\text{O}$; $\text{Ce}(\text{acac})_3$
- acetyloacetonian tlenku tytanu $[\text{CH}_3\text{COCH}=\text{C}(\text{O}-)\text{CH}_3]_2\text{TiO}$; $\text{TiO}(\text{acac})_2$

Wymiana jonowa

Utlenione i sulfonowane węgle kamienne oraz zdemineralizowany węgiel brunatny poddano wymianie jonowej z octanem wapnia ($\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$), a następnie chlorkiem żelaza ($\text{FeCl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$). Dla węgla brunatnego dodatkowo po wymianie jonowej z octanem wapnia przeprowadzono wymianę jonową z octanem kobaltu ($\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$). Ponadto zdemineralizowany węgiel brunatny poddano pojedynczej wymianie jonowej, z zachowaniem wszystkich procedur jak przy wymianie podwójnej.

Próbkę węgla mieszano z 0,40 dm³ roztworu octanu wapnia o stężeniu 7 mmol/dm³ przez 24 godz. w temperaturze pokojowej utrzymując pH roztworu w zakresie od 7 do 8 przez dodawanie amoniaku lub kwasu solnego. Po wymianie węgiel był przemywany wodą destylowaną, do zaniku w przesączu jonów wapnia. Jako wskaźnik zastosowano roztwór mureksydu. W następnym etapie węgiel mieszano z roztworem chlorku żelaza o stężeniu 6 mmol/dm³ przez 24 h w temperaturze pokojowej. Dodając kwas solny pH utrzymywano na poziomie 2,5-3. Po zakończeniu węgiel przemywano wodą destylowaną do zaniku w przesączu jonów chlorkowych. Wstępnie węgiel suszono na powietrzu, a następnie w suszarce próżniowej w temperaturze 40°C przez 20 h.

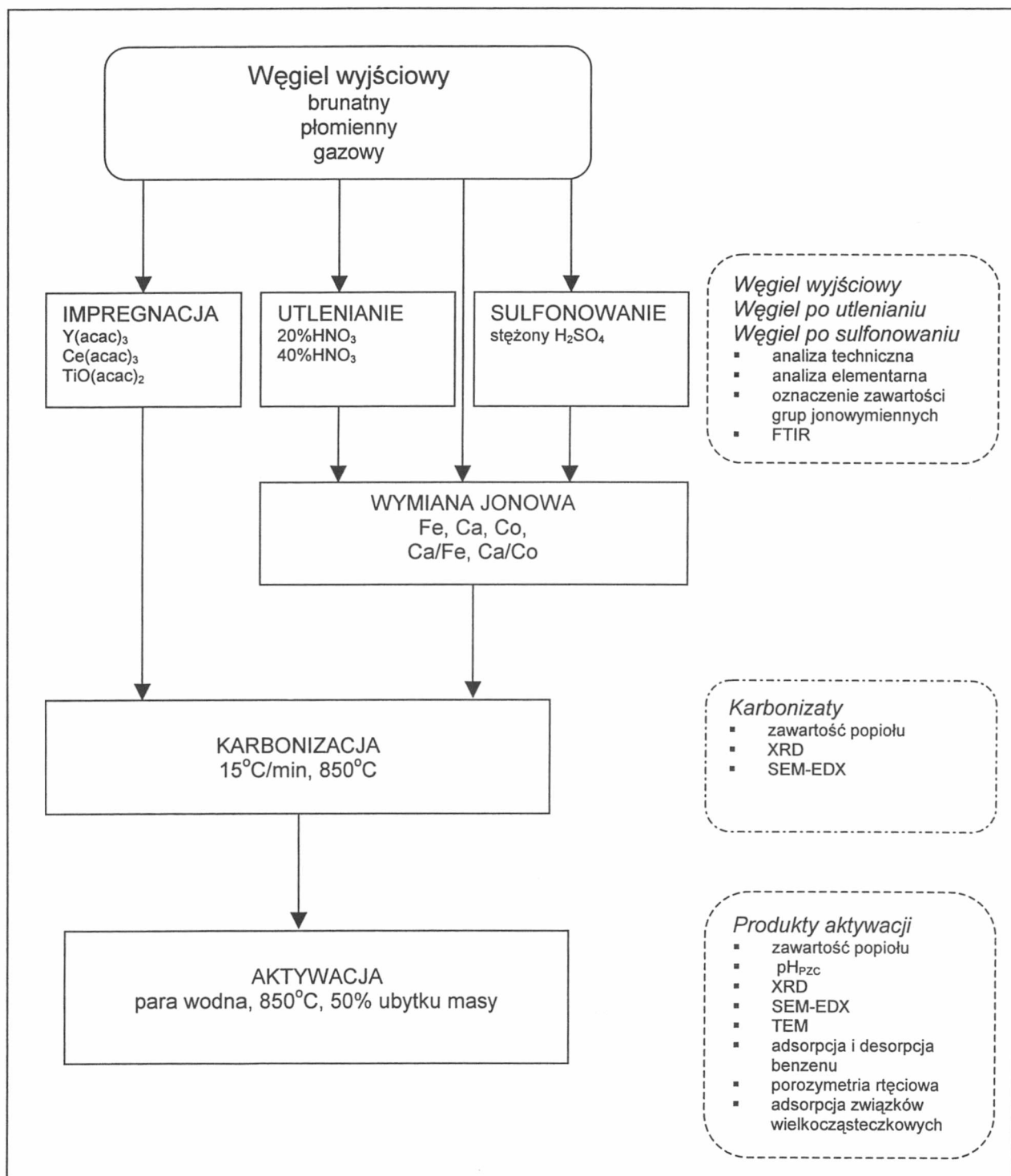
Proces dwustopniowej wymiany z octanem wapnia i octanem kobaltu przeprowadzono w podobnych warunkach stosując roztwór kobaltu o stężeniu 4 mmol/dm³. Po zakończeniu węgiel również przemywano i suszono na powietrzu i w suszarce próżniowej w temperaturze 40°C przez 20 h.

Ilość metalu wprowadzonego obliczono na podstawie zawartości popiołu w wyjściowym węglu i w węglu po wymianie jonowej. Dla części prób oznaczono zawartość Ca i Fe w popiele. Zastosowano mineralizację w systemie mikrofalowym, a następnie oznaczono stężenia tych pierwiastków stosując spektrofotometr ICP-AES Liberty 220 firmy Varian.

Karbonizacja

Węgłe wyjściowe, po utlenianiu, sulfonowaniu, po wymianie jonowej i impregnacji poddano procesowi karbonizacji. Proces prowadzono w przepływie argonu w stacjonarnym piecu

poziomym z szybkością ogrzewania 15°C/min. Końcowa temperatura karbonizacji wynosiła 850°C i w tej temperaturze próbkę wygrzewano przez 15 minut. Dla tej samej próbki proces karbonizacji przeprowadzono kilkakrotnie. Określono wydajność karbonizatu.



Rysunek. 4.1

Schemat i metodyka badań.

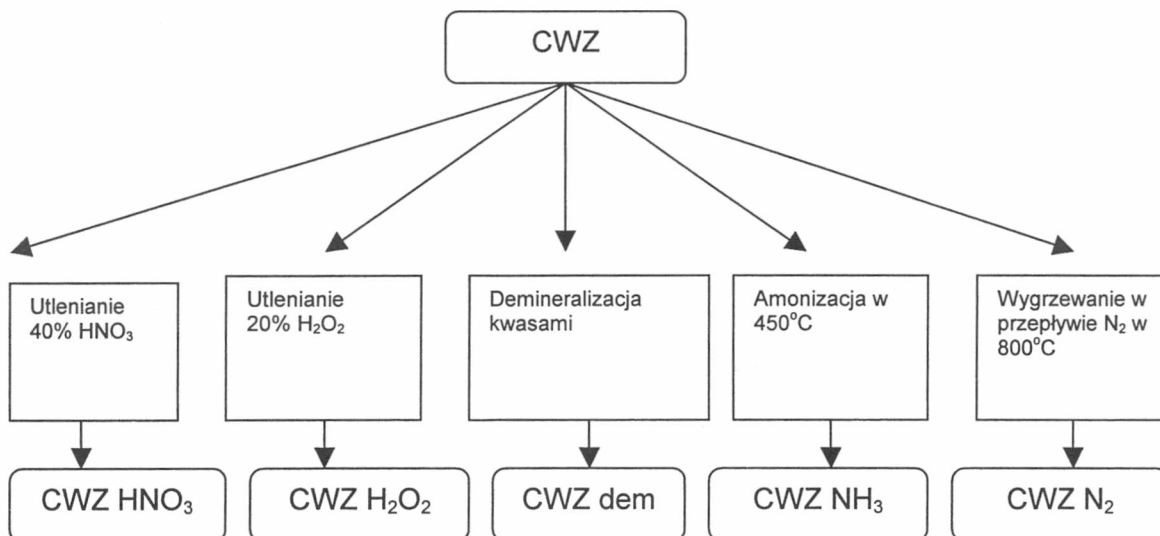
Aktywacja

Karbonizaty, w ilości około 4 g, aktywowano parą wodną w temperaturze 850°C w złożu stacjonarnym w aparaturze grawimetrycznej. Karbonizaty ogrzewano do 850°C z szybkością 10°C/min w atmosferze argonu. Po ustabilizowaniu się masy próbki, doprowadzono parę wodną i procesy aktywacji prowadzono do 50% ubytku masy. Określono czas aktywacji.

Węgłe aktywne, które zostały wytypowane do badań adsorpcji związków organicznych z roztworów wodnych przygotowano w większej ilości w piecu obrotowym zachowując takie same warunki aktywacji, jak w aparaturze grawimetrycznej (850°C, 50% ubytku masy). Naważka karbonizatu wynosiła 30 g.

4.2.3. Modyfikacja charakteru chemicznego powierzchni węgla aktywnego

Węgiel aktywny CWZ dostarczony przez firmę GryfSkand został poddany różnym procesom modyfikacji w celu zmiany charakteru chemicznego powierzchni. Modyfikacje te polegały na zdemineralizowaniu węgla, utlenianiu 40% kwasem azotowym i 20% nadtlenkiem wodoru, wygrzewaniu w atmosferze azotu oraz amonizacji. Na *Rysunku 4.2* przedstawiono jakim modyfikacjom poddano wyjściowy węgiel CWZ i jakie symbole nadano węglom po modyfikacjach.



Rysunek. 4.2

Metody modyfikacji powierzchni węgla CWZ.

Amonizacja

Proces amonizacji węgla CWZ prowadzono w przepływie amoniaku w pionowym piecu w temperaturze 450°C przez 2 h. Przepływ amoniaku był stały i wynosił 2,5 dm³/h. W celu uzyskania większej ilości próbki, do dalszych badań proces powtarzano kilkakrotnie.

Demineralizacja

Proces demineralizacji węgla CWZ prowadzono w temperaturze 60°C. Zastosowano kolejno 5% roztwór kwasu solnego, stężony kwas fluorowodorowy i stężony kwas solny. Z każdym z kwasów węgiel ogrzewano w temperaturze 60°C przez 1 h. Po demineralizacji węgiel przemywano wodą destylowaną do zaniku jonów chlorkowych w przesączu.

Utlenianie kwasem azotowym

Próbkę węgla CWZ o masie 40 g umieszczono w kolbie zamkniętej chłodnicą zwrotną i dodano 0,4 dm³ 40% HNO₃. Zawiesinę ogrzewano w temperaturze wrzenia do zaniku brunatnych tlenków azotu, co świadczyło o przereagowaniu całego kwasu. Po ostudzeniu próbkę węgla zdekantowano i przemywano wodą destylowaną do uzyskania obojętnego pH przesączu. Próbkę węgla suszono w suszarce w temperaturze 105-110°C przez 24 h.

Utlenianie nadtlakiem wodoru

Próbkę węgla CWZ o masie 30 g umieszczono w kolbie, do której stopniowo dodawano 0,3 dm³ 30% H₂O₂. Zawiesinę węgla mieszano przez 3 h w temperaturze pokojowej. Po procesie utleniania węgiel przemywano wodą destylowaną do uzyskania obojętnego pH przesączu. Następnie węgiel suszono w suszarce w temperaturze 105-110°C przez 24 h.

Wygrzewanie w azocie

Proces wygrzewania węgla CWZ w azocie przeprowadzono w piecu pionowym przy gradiencie temperatury 5°C/min. Przepływ azotu wynosił 2 dm³/h. Temperatura końcowa wygrzewania wynosiła 850°C i w tej temperaturze próbka była jeszcze przetrzymywana przez 1 h. Naważka węgla wynosiła 4 g. Proces powtarzano kilkakrotnie, aby uzyskać większą ilość produktu.

4.2.4. Adsorpcja związków organicznych z roztworów wodnych

Przed przeprowadzeniem procesów adsorpcji węgle gotowano w wodzie destylowanej przez 1 h, a następnie suszono w temperaturze 80°C w suszarce próżniowej przez 48 h. W przypadku węgla CWZ po modyfikacji struktury chemicznej powierzchni zastosowano suszenie w suszarce próżniowej w temperaturze 50°C przez 24 h. Tak otrzymane sorbenty przechowywano w eksykatorze.

Procesy adsorpcji prowadzono w warunkach statycznych w temperaturze 22°C. Pierwszy etap badań polegał na wyznaczeniu czasów osiągnięcia stanu równowagi przy stałym stężeniu oraz stałej objętości roztworu i naważce adsorbentu, a zmienną był czas adsorpcji. Następnie wyznaczono nadmiarowe izoterm adsorpcji i tu zmienną były naważki węgla aktywnych. Kolby z roztworami szczelnie zamknięte były wytrząsane na wytrząsarce mechanicznej. Każda seria zawierała dwie kolby dodatkowe z roztworem adsorbentu bez adsorbentu stanowiące ślepe próby. Na ich podstawie eliminowano wpływ światła i adsorpcji na ściankach kolb. Ilość zaadsorbowanej substancji określono na podstawie różnicy stężeń roztworu adsorbentu przed i po adsorpcji.

Cyjanokobalamina (witamina B₁₂)

Adsorpcję prowadzono w kolbach stożkowych o pojemności 0,25 dm³. Stosowano roztwór o stężeniu 50 mg/dm³. Do kolb zawierających po 0,10 dm³ roztworu dodawano różne ilości adsorbentu, dla wyznaczenia czasu osiągnięcia stanu równowagi było to 0,200 g, a dla wyznaczenia izoterm nadmiarowej stosowano naważki od 0,010 do 0,20 g. Stężenie witaminy B₁₂ określono spektrofotometrycznie przy długości fali 361 nm.

Czerwień Kongo (CK)

Procedura postępowania była identyczna jak w przypadku adsorpcji witaminy B₁₂. Adsorpcję prowadzono w kolbach stożkowych o pojemności 0,25 dm³. Stosowano roztwór o stężeniu 50 mg/dm³ w ilości 0,10 dm³ i takie same naważki węgla aktywnych.

W przypadku czerwieni Kongo zbadano również wpływ siły jonowej na procesy adsorpcji. W tym celu do kolb zawierających 0,10 dm³ roztworu o stężeniu czerwieni Kongo 40 mg/dm³ dodano odpowiednią ilość NaCl tak, aby stężenie elektrolitu wynosiło dla jednej serii 0,1 M, a dla drugiej 0,01 M. Zastosowano kolby o pojemności 0,10 dm³, do których dodano różne ilości próbek węgla aktywnego. Stosowano naważki węgla aktywnego od 0,01 g do 0,10 g, a czas wytrząsania wynosił 40 h. Stężenie czerwieni Kongo określono spektrofotometrycznie przy długości fali 497 nm.

Kwasy huminowe (KH)

Do procesów adsorpcji wszystkie kwasy huminowe stosowano w postaci soli sodowej, która jest formą rozpuszczalną w wodzie. Do kolb o pojemności 0,25 dm³ zawierających próbki adsorbentu w ilości 0,20 g w przypadku wyznaczania czasu równowagi i 0,02-0,20 g dla wyznaczania izoterm równowagowych, dodawano po 0,2 dm³ roztworu kwasów huminowych o stężeniu 50 mg/dm³.

Wpływ pH roztworu na proces adsorpcji zbadano dla kwasów ekstrahowanych z węgla brunatnych. W tym celu 0,05 g węgla aktywnego dodawano do 0,10 dm³ roztworu o stężeniu 50 mg/dm³ i różnych wartościach pH. Stosowano kolbki o pojemności 0,10 dm³, a

odpowiednią wartość pH roztworu uzyskano dodając HCl bądź NH_3 . Pomiary pH roztworów wykonano przy użyciu pH-metru firmy Fisher.

Stężenie kwasów huminowych określono spektrofotometrycznie przy użyciu spektrofotometru SHIMADZU UV-VIS z kuwetą o szerokości 1 cm.

Pochodne fenolu

Adsorpcję prowadzono w kolbach stożkowych o pojemności $0,10 \text{ dm}^3$. Do kolb zawierających po $0,10 \text{ dm}^3$ roztworu dodawano różne ilości adsorbentu. Dla wyznaczenia czasu osiągania stanu równowagi było to 0,020 g, a dla wyznaczenia izotermy nadmiarowej stosowano naważki w zakresie od 0,010 do 0,20 g.

W przypadku chlorofenoli stosowano roztwory o stężeniu wyjściowym 150 mg/dm^3 , a stężenia równowagowe określono chromatograficznie przy użyciu chromatografu gazowego HP 5890 firmy Hewlett Packard z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym. Stosowano kolumnę kapilarną INNOWAX o długości 25 m i średnicy 0,32 mm. Warunki analizy były następujące: początkowa temperatura 70°C , szybkość narostu 20°C/min , temperatura końcowa 200°C , temperatura dozownika 280°C , temperatura detektora 250°C . Czasy retencji dla poszczególnych związków przedstawiono w Tabeli 4.1.

Tabela 4.1.

Czasy retencji dla chlorofenoli.

Związek	2-chlorofenolu	4-chlorofenolu	2,4-dichlorofenolu	2,4,6-trichlorofenolu
Czas retencji (min)	4,1	7,0	5,7	6,50

W przypadku adsorpcji 2,4,6-trichlorofenolu na węglach CWZ, CWZ N_2 , CWZ NH_3 zastosowano bufor octanowy w celu obniżenia pH roztworu, aby cząsteczka 2,4,6-trichlorofenolu pozostała w formie niezdisocjowanej.

Stężenie 4-nitrofenolu oznaczono spektrofotometrycznie przy długości fali 337 nm. Stężenie wyjściowe wynosiło 100 mg/dm^3 . Również w przypadku adsorpcji PNF na węglach aktywnych CWZ, CWZ N_2 , CWZ NH_3 zastosowano bufor w celu obniżenia i ustabilizowania pH roztworu.

4.2.5. Analiza właściwości i struktury materiałów wyjściowych, produktów ich modyfikacji i otrzymanych węgli aktywnych

Badania grup funkcyjnych metodą spektroskopii w podczerwieni

Badania FTIR dla wyjściowych węgli i serii węgli CWZ zostały wykonane na aparacie Perkin Elmer FTIR 1600 przy akumulacji i uśrednianiu 100 skanów z rozdzielczością 1 cm^{-1} . Badaniom poddano tabletki wykonane z mieszaniny bromku potasu i 1% mas. próbki węgla.

Dla kwasów huminowych wykonano badania w podczerwieni DRIFT na aparacie Nicolet Magna IR560.

Oznaczanie zawartości grup jonowymiennych

W węglu brunatnym oraz w węglach po utlenianiu i sulfonowaniu określono zawartość grup karboksylowych. 0,6 g węgla o uziarnieniu poniżej 0,2 mm wytrząsano z 0,030 dm³ 0,1 N NaHCO₃ przez 24 h w temperaturze pokojowej na wytrząsarce mechanicznej. Następnie przesącz miareczkowano 0,1 N HCl wobec czerwieni metylenowej oraz potencjometrycznie w celu określenia ilości przereagowanego NaHCO₃. Z różnicy stężeń NaHCO₃ określono ilość grup karboksylowych. Zawartość grup sulfonowych obliczono z przyrostu ilości siarki.

Analiza tekstury porowatej metodą adsorpcji-desorpcji gazów

Do określenia struktury porowatej mezoporowatych węgli aktywnych zastosowano metodę adsorpcji benzenu w wysokopróżniowej aparaturze grawimetrycznej.

Głównym elementem pomiarowym aparatury grawimetrycznej są cztery sprężyny kwarcowe (wagi McBaina-Bakra), na których zawieszono w koszyczkach próbki. Sprężyny umieszczone są w szklanych rurach, połączonych z naczynkiem zawierającym adsorbat oraz z manometrem różnicowym. Przed pomiarem sorpcji próbkę poddaje się odgazowaniu przez ogrzewanie. Po odgazowaniu i uzyskaniu próżni aparaturę termostatowano do temperatury 25°C. Poszczególne punkty izotermy wyznaczono wprowadzając porcję adsorbentu i obserwując wydłużenie spiral kwarcowych, aż do ustalenia się stanu równowagi. Wyznaczono powierzchnię właściwą porów, objętości porów i ich dystrybucję w zakresie 0,4–50 nm.

Parametry struktury kapilarnej węgli z serii CWZ oznaczono metodą adsorpcji i desorpcji azotu w temperaturze 77 K przy użyciu sorpcjometru NOVA 2200 firmy Quantachrom.

Powierzchnię właściwą porów wyznaczono z równania BET. Na podstawie prawa Gurvitcha i równania Kelvina określono dystrybucję objętości porów. Z prawa Gurvitcha na podstawie ilości zaadsorbowanego przy ciśnieniu względnym $p/p_0=0,96$ gazu obliczono objętość całkowitą porów. Objętość mezoporów wyznaczono na podstawie równania Kelvina. Z różnicy objętości pomiędzy objętością całkowitą a objętością mezoporów wyznaczono objętość mikroporów.

Analiza tekstury porowatej metodą porozymetrii rtęciowej

Porozymetrię rtęciową zastosowano do analizy struktury porowatej w zakresie mezo- i makroporów. Określono dystrybucję objętości porów w zakresie 3,6–7000 nm, objętość właściwą, porowatość i szerokość porów. Analizę przeprowadzono stosując porozymetr rtęciowy PASCAL 440 produkcji CE Instruments.

Strukturalne badania metodą skaningowej mikroskopii elektronowej z mikroanalizą rentgenowską (SEM-EDX)

W badaniach struktury porowatej węgla aktywnych wykorzystano mikroskop elektronowy skaningowy JSM 5800LV firmy Jeol połączony z systemem do mikroanalizy rentgenowskiej Link ISIS 300 firmy Oxford. Napięcie przyspieszające elektronów wynosiło 20 keV. Próbkę analizowano w postaci ziaren stosując metodę kontrastu międzyfazowego (analiza elektronów rozproszonych). Określono stopień dystrybucji danego pierwiastka wprowadzonego do węgla. Obserwacje prowadzono przy powiększeniach od 100 do 10000 razy. Badania SEM-EDX wykonano dla wybranych prób karbonizatów i węgla aktywnych.

Strukturalne badania metodą transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM)

Węgla aktywne analizowano również za pomocą wysokorozdzielczego transmisyjnego mikroskopu elektronowego firmy CM-20 o zdolności rozdzielczej 0,24 nm. Próbkę do analizy poddawano dyspersji w metanolu w płuczce ultradźwiękowej, następnie nanoszono na błonki węglowe i suszono. Obserwacje prowadzono przy powiększeniach od 44000 do 1520000 razy.

Oznaczenie pH_{PZC} węgla aktywnych

Oznaczanie pH_{PZC} węgla wykonano według procedury opisanej w pracy Moreno-Castila i innych [67]. W zamkniętej plastikowej butelce 1 g węgla wytrząsano z 0,20 dm³ wody destylowanej, wolnej od CO₂, do momentu ustalenia się pH roztworu na stałym poziomie. Tę wartość pH przyjęto za pH_{PZC} węgla aktywnych.

Oznaczanie powierzchniowych grup tlenowych metodą Boehma

Metoda Boehma polega na zobojętnianiu powierzchniowych grup funkcyjnych o charakterze kwasowym zasadami o różnej mocy. W roztworze NaHCO₃ (A) zobojętnianiu ulegają grupy karboksylowe, w roztworze Na₂CO₃ (B) – grupy karboksylowe i laktonowe, w roztworze NaOH (C) - karboksylowe, laktonowe i fenolowe, a w roztworze HCl (D) zobojętnianiu ulegają grupy zasadowe [4,7]. Zawiesinę złożoną z 0,5 g węgla i 0,025 dm³ 0,05 M roztworu kolejno A, B, C, D wlało do kolbek o pojemności 0,05 dm³ i wytrząsano przez 24 h. Następnie przesącz był miareczkowany odpowiednio 0,05 M HCl wobec oranż metylowego lub 0,05 M NaOH wobec fenoloftaleiny.

V. WYNIKI BADAŃ

Pierwszy etap badań obejmował otrzymywanie węgla aktywnych charakteryzujących się określonymi parametrami tekstury porowatej i charakterem chemicznym powierzchni, które zastosowano do adsorpcji związków organicznych. Dla dużych cząsteczek adsorbentu miała to być przede wszystkim odpowiednio rozbudowana struktura mezoporów. Do adsorpcji małych cząsteczek, które ze względu na swoje wymiary najefektywniej adsorbują się w mikroporach, przygotowano serię węgla o rozwiniętej strukturze mikroporów i zróżnicowanym charakterze chemicznym powierzchni, który determinuje oddziaływania elektrostatyczno–dyspersyjne pomiędzy adsorbentem a adsorbentem.

Drugi zasadniczy etap badań obejmował procesy adsorpcji wybranych związków organicznych z roztworów wodnych na przygotowanych w pierwszej części pracy węglach aktywnych.

5.1. Otrzymywanie mezoporowatych węgla aktywnych z węgla kopalnych

5.1.1. Charakterystyka węgla wyjściowych

Za podstawowe kryterium doboru węgla do preparatyki mezoporowatych węgla aktywnych przyjęto stopień uwęglenia węgla i zawartość substancji mineralnej. Wytypowane węgle to węgiel płomienny z kop. Kazimierz-Juliusz (KJ) i węgiel gazowy z kop. Szczygłowice (S), które charakteryzują się niską zawartością popiołu, wynoszącą odpowiednio 3,7 % mas. i 3,1 % mas. Do wstępnych badań wybrano węgiel brunatny posiadający naturalne zdolności jonowymienne. Wyniki analizy technicznej i elementarnej wyjściowych węgla przedstawiono w Tabeli 5.1.

Tabela 5.1

Charakterystyka węgla wyjściowych.

	Węgiel brunatny Lubstów	Węgiel płomienny Kazimierz-Juliusz	Węgiel gazowy Szczygłowice
Analiza techniczna (% mas.)			
W^a	20,2	6,4	2,0
A^d	9,0	3,7	3,1
V^{daf}	52,4	34,6	31,3
Analiza elementarna (% mas.)			
C^{daf}	74,9	81,6	85,1
H^{daf}	5,0	3,7	4,9
N^{daf}	0,9	1,5	1,5
S^d	0,1	0,5	0,4
O^{daf}	19,1	12,7	8,1

5.1.2. Modyfikacja surowca związkami wapnia, kobaltu i żelaza metodą wymiany jonowej

Węgiel brunatny

W pierwszym etapie badań stosowano węgiel brunatny jako materiał wyjściowy do preparatyki węgla mezoporowatych. Przed procesem wymiany jonowej wytypowany węgiel brunatny z odkrywki Lubstów poddano demineralizacji za pomocą kwasu solnego, zmniejszając zawartość popiołu z 9,0 % mas. do 4,3 % mas. Charakterystykę węgla brunatnego po obróbce kwasem (L) przedstawiono w Tabeli 5.2. Ilość grup jonowymiennych oznaczonych w węglu po demineralizacji wynosiła 2,4 mval/g w przeliczeniu na suchy węgiel.

Tabela 5.2

Charakterystyka węgla brunatnego stosowanego do procesu wymiany jonowej.

	Analiza techniczna (% mas.)			Analiza elementarna (% mas.)					Ilość grup jonowymiennych (mval/g)
	W ^a	A ^d	V ^{daf}	C ^{daf}	H ^{daf}	N ^{daf}	S ^d	O ^{daf}	
Węgiel brunatny zdemineralizowany (L)	11,0	4,3	56,4	63,8	5,5	0,8	0,1	29,8	2,4

Węgiel brunatny dotowano związkami Ca, Co i Fe. Na drodze wymiany jonowej wprowadzono do węgla 2,7 % mas. Ca, 1,3 % mas. Co i 0,8 % mas. Fe. Wprowadzone pierwiastki katalizując reakcję zgazowania węgla parą wodną prowadzą do skrócenia czasu aktywacji. Trudno oszacować, który z wprowadzonych metali jest najaktywniejszy ze względu na różnice w zawartości poszczególnych pierwiastków w dotowanym węglu wyjściowym (Tabela 5.3).

Tabela 5.3

Zawartość pierwiastków w węglu brunatnym po wymianie jonowej i czasy aktywacji parą wodną.

	Ilość pierwiastka wprowadzonego do węgla (% mas.)	Czas aktywacji, 50 % ubytku masy (min.)
L		47
L/Ca	2,7	24
L/Co	1,3	40
L/CaCo	2,2	35
L/Fe	0,8	41
L/CaFe	2,7	27

Parametry struktury porowatej otrzymanych węgli aktywnych przedstawiono w Tabeli 5.4. Węgiel aktywny z węgla brunatnego (LA) posiada bardzo dobrze rozwiniętą strukturę mikroporów ($V_{mik}=0,433 \text{ cm}^3/\text{g}$). Produkty aktywacji węgli dotowanych charakteryzują się słabiej rozwiniętym systemem mikroporów. Obecność żelaza spowodowała spadek objętości

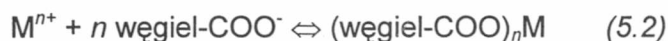
całkowitej porów i objętości mikroporów, a niewielki wzrost objętości mezoporów. Dotowanie zarówno wapniem jak i kobaltem zmniejszyło objętość mikroporów z 0,433 cm³/g do 0,252 cm³/g dla LA/Ca i 0,276 cm³/g dla LA/Co. W przypadku dotowania wapniem nastąpił trzykrotny przyrost objętości mezoporów (z 0,087 cm³/g do 0,279 cm³/g).

Tabela 5.4

Charakterystyka struktury porowatej węgla aktywnych otrzymanych z węgla brunatnego dotowanego związkami Ca, Co, Fe.

	S _{BET} (m ² /g)	V _{całk} (cm ³ /g)	Dystrybucja objętości porów (cm ³ /g)					V _{mez} /V _{całk} (%)
			<2 nm	2-3 nm	3-5 nm	5-10nm	10-50nm	
LA	1110	0,520	0,433	0,052	0,018	0,009	0,008	16,7
LA/Ca	776	0,531	0,252	0,147	0,073	0,038	0,021	52,5
LA/Co	713	0,397	0,276	0,027	0,016	0,023	0,055	30,5
LA/CaCo	345	0,483	0,070	0,080	0,085	0,118	0,130	85,5
LA/Fe	958	0,476	0,353	0,065	0,023	0,019	0,016	25,8
LA/CaFe	342	0,486	0,081	0,075	0,047	0,070	0,211	83,3
LA/CaFe _{dem}	354	0,597	0,078	0,084	0,049	0,097	0,289	86,9

Zdolność jonowymienna węgla brunatnego jest uwarunkowana obecnością grup karboksylowych i ściśle zależy od pH roztworu, co wyjaśniają poniższe reakcje:



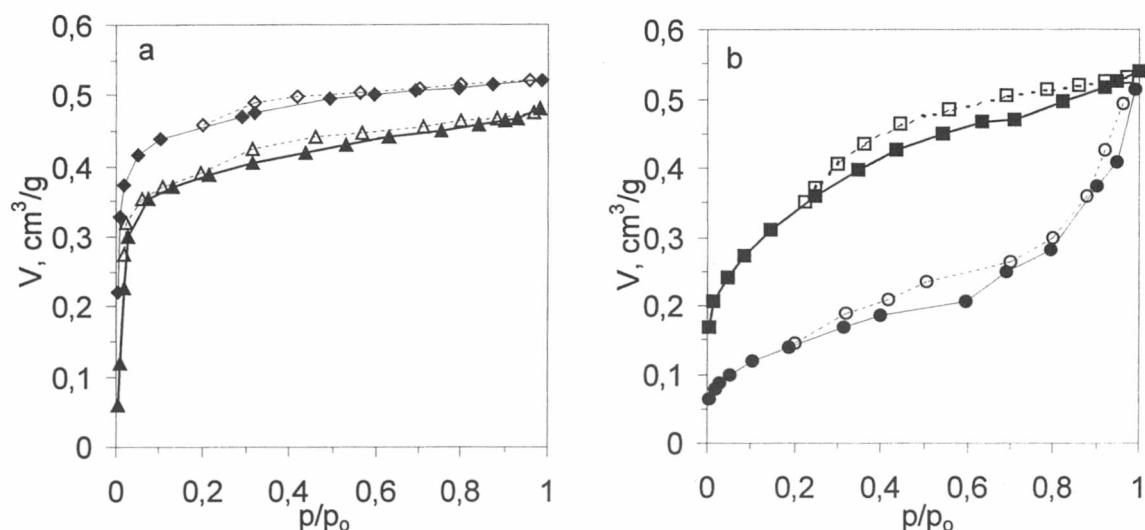
Gdy pH roztworu w stanie równowagi jest bliskie lub przekroczy wartość pK_a dla kwasów karboksylowych, zachodzi deprotonacja grup karboksylowych i wiązanie kationu metalu. Wymiana jonowa w roztworze soli wapnia zachodzi najefektywniej w zakresie pH od 6 do 8. Dysocjacja grup karboksylowych zachodzi w bardzo małym stopniu przy pH<4, a w takim przedziale ma miejsce wymiana jonów Fe²⁺. W związku z tym próba bezpośredniego wprowadzenia do struktury węgla znaczących ilości żelaza związanego przez grupy karboksylowe nie powiodła się, ponieważ zwiększanie pH roztworu powodowało hydrolizę chlorku żelaza, w wyniku której wytrącały się wodorotlenki żelaza. Większe ilości żelaza wprowadzono stosując dwustopniową wymianę jonową, wykorzystując fakt, że karboksylany wapnia ulegają dysocjacji nawet przy pH<4, co opisuje poniższe równanie:



W takich warunkach uwolnione grupy karboksylowe wiążą kationy żelaza [168]. Metodę dwustopniowej wymiany jonowej zastosowano również dla kobaltu.

Na *Rysunku 5.1* przedstawiono doświadczalne izotermy adsorpcji i desorpcji benzenu dla węgla aktywnych LA, LA/Ca, LA/Fe, LA/CaFe. W zakresie niskich ciśnień względnych obserwuje się gwałtowny wzrost ilości zaadsorbowanego benzenu dla węgla LA i LA/Fe, co jest charakterystyczne dla węgla mikroporowatych. Są to izotermy typu I według klasyfikacji BDDT [90,117]. W przypadku węgla LA/Ca i LA/CaFe, których izotermy należą do IV typu, wyraźnie widoczne są pętle histerezy wskazujące na rozwinięty układ mezoporów [90,117].

Pętle te mają jednakże inny przebieg wskazując na rozwój porów o różnej szerokości lub odmiennym kształcie. W Tabeli 5.4 przedstawiono parametry struktury kapilarnej węgla aktywnych z węgla brunatnego po podwójnej wymianie jonowej. Otrzymane węgle aktywne charakteryzują się znacznie zwiększoną objętością mezoporów. Udział mezoporów wzrósł z 16,7 % dla węgla LA do 85,5 % dla LA/CaCo i 83,3 % dla LA/CaFe. Węgiel LA/CaFe w porównaniu z węglem LA/CaCo ma lepiej rozwinięte pory o szerokości 10-50 nm, podczas gdy w węglu LA/CaCo przeważają pory o szerokości 3-10 nm. Obydwa węgle aktywne charakteryzują się porównywalną objętością porów o szerokości mniejszej niż 3 nm.



Rysunek 5.1

Izotermy adsorpcji (—) i desorpcji (---) benzenu na węglach aktywnych z węgla brunatnego: (◆, ◇), LA; (▲, △), LA/Fe; (■, □) LA/Ca; (●, ○), LA/CaFe.

Jeszcze większy udział mezoporów w strukturze porowatej można uzyskać poddając otrzymany węgiel aktywny demineralizacji. W Tabeli 5.4 przedstawiono charakterystykę struktury porowatej węgla LA/CaFe po demineralizacji (LA/CaFe_{dem}). Udział mezoporów wzrósł do 86,9 %. Zwiększyła się głównie objętość porów o szerokości 10-50 nm, wzrosła również objętość całkowita porów. Objętość mezoporów w węglu LA/CaFe_{dem} w porównaniu z LA jest sześciokrotnie większa i wynosi 0,519 cm³/g.

Węgiel kamienny

Opracowaną dla węgla brunatnego procedurę otrzymywania węgla aktywnych o rozwiniętej strukturze mezoporów zastosowano dla węgla kamiennych. Warunkiem przeprowadzenia wymiany jonowej jest obecność grup jonowymiennych, które w przypadku węgla kamiennych należy wygenerować na powierzchni w dostatecznej ilości. W tym celu węgle poddano utlenianiu kwasem azotowym lub sulfonowaniu kwasem siarkowym.

W Tabeli 5.5 przedstawiono charakterystykę utlenionego i sulfonowanego węgla płomiennego i gazowego. Skład chemiczny obydwóch utlenionych węgla jest zbliżony. Podobieństwo obserwuje się również w przypadku węgla sulfonowanych. Węgla utlenione

kwasem azotowym w porównaniu z węglem wyjściowym charakteryzują się niższą zawartością pierwiastka C, wodoru i siarki, a wyższą tlenu i azotu. Podwyższona zawartość azotu świadczy o wbudowywaniu się azotu w strukturę węgla w procesie utleniania. Zawartość tlenu wzrosła z 11,95 % mas. do 26,89 % mas. dla węgla płomiennego i z 8,07 % mas. do 26,53 % mas. dla węgla gazowego, a zawartość grup karboksylowych wynosi odpowiednio 2,5 mval/g i 2,2 mval/g.

Tabela 5.5

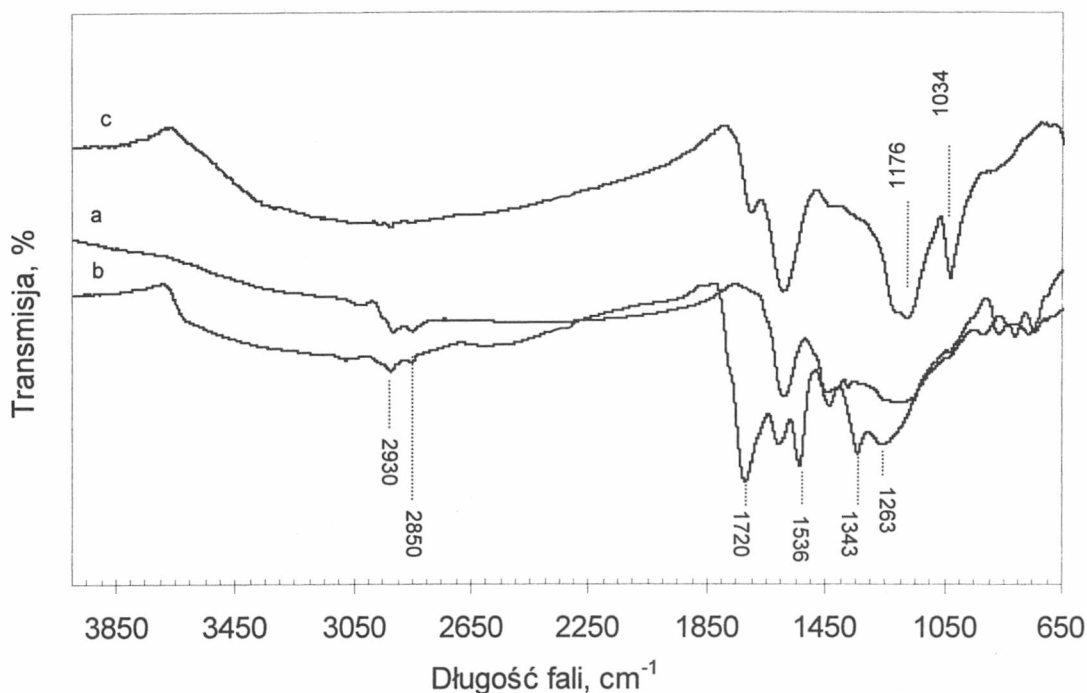
Charakterystyka węgla kamiennych stosowanych do procesu wymiany jonowej.

	Węgiel płomienny (KJ)		Węgiel gazowy (S)	
	20% HNO ₃ (KJ/N)	96% H ₂ SO ₄ (KJ/S)	40% HNO ₃ (S/N)	96% H ₂ SO ₄ (S/S)
Analiza techniczna (% mas.)				
W ^a	10,0	14,0	12,0	14,7
A ^d	1,7	1,8	0,6	0,5
V ^{daf}	n.d.	19,7	n.d.	19,3
Analiza elementarna (% mas.)				
C ^{daf}	66,2	66,2	66,5	66,6
H ^{daf}	2,2	2,4	1,8	2,6
N ^{daf}	4,6	1,0	5,0	1,2
S ^d	0,1	5,6	0,2	6,3
O ^{daf}	26,9	24,6	26,5	23,3
Ilość grup jonowymiennych (mval/g)	2,5	3,9	2,2	3,6
Ilość grup sulfonowych (mval/g)	-	1,6	-	1,8

n.d.-nie oznaczono

Podczas działania kwasem siarkowym na węgiel zachodzą dwa procesy, sulfonowanie i utlenianie. Efektem tego jest wzrost zawartości siarki i tlenu, a spadek zawartości węgla. Na powierzchni węgla utworzyły się w porównywalnej ilości grupy sulfonowe i karboksylowe. Sumaryczna ilość grup jonowymiennych w węglu po sulfonowaniu wynosi 3,9 mval/g dla węgla płomiennego i 3,6 mval/g dla węgla gazowego.

Zmiany struktury chemicznej węgla pod wpływem działania kwasu azotowego i siarkowego określono metodą spektroskopii w podczerwieni. Wyniki tych badań przedstawiono na przykładzie węgla gazowego, *Rysunek 5.2*. W widmie utlenionego węgla gazowego w porównaniu z węglem wyjściowym (*Rysunek 5.2 a*) intensywność pasm absorpcyjnych jest znacznie większa, co wiąże się z procesem depolimeryzacji struktury węglowej pod wpływem działania kwasu azotowego (*Rysunek 5.2 b*). Utlenianie węgla prowadzi do powstania nie tylko znacznej ilości grup karboksylowych, którym odpowiada pasmo 1720 cm⁻¹, ale także grup fenolowych (3400 cm⁻¹) i estrowych (1263 cm⁻¹). Podwyższona zawartość azotu w węglu utlenionym jest związana z obecnością grup nitrowych, o których występowaniu świadczą pasma 1536 cm⁻¹ i 1343 cm⁻¹. Po sulfonowaniu, w przeciwieństwie do utleniania, intensywność pasm absorpcji w podczerwieni w porównaniu

**Rysunek 5.2**

Widmo FTIR dla węgla gazowego: a, wyjściowy; b, utleniony; c, sulfonowany.

z węglem wyjściowym zmalała (Rysunek 5.2 c). Zanik w węglu sulfonowanym pasm 2930 cm^{-1} i 2850 cm^{-1} związanych z drganiami rozciągającymi oraz pasm 1457 cm^{-1} i 1374 cm^{-1} odpowiadających drganiom zginającym wiązań w strukturach alifatycznych i alicyklicznych dowodzi o utlenianiu tych grup w procesie sulfonowania. Tworzą się grupy karboksylowe o czym świadczy pojawienie się wyraźnego pasma 1701 cm^{-1} pochodzącego od drgań rozciągających grup C=O w kwasach karboksylowych i ketonach. Obserwuje się również pasma charakterystyczne dla grup sulfonowych, pasmo 1034 cm^{-1} i 1176 cm^{-1} , odpowiadające symetrycznym i asymetrycznym drganiom rozciągającym. Brak pasm w zakresie $600\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ świadczy o silnym podstawieniu pierścieni aromatycznych.

Kolejnym etapem modyfikacji, któremu poddano węgle był proces dwustopniowej wymiany jonowej z jonami Ca i Fe zgodnie z procedurą opracowaną dla węgla brunatnego, zastosowanie której pozwoliło uzyskać w procesie aktywacji produkt o bardzo dobrze rozwiniętym układzie mezoporów. W Tabeli 5.6 przedstawiono wyniki oznaczeń wapnia i żelaza metodą ASA w zmodyfikowanych węglach kamiennych. Przeprowadzone badania wykazały, że metodą dwustopniowej wymiany jonowej do węgla gazowego utlenionego (S/N/CaFe) wprowadzono 1,38 % mas. Ca i 0,97 % mas. Fe, a do węgla sulfonowanego (S/S/CaFe) 3,02 % mas. Ca i 0,93 % mas. Fe oraz odpowiednio dla węgla płomiennego (KJ/N/CaFe) 1,38 % mas. Ca i 1,03 % mas. Fe oraz (KJ/S/CaFe) 2,64 % mas. Ca i 1,29 % mas. Fe. W porównaniu z węglem utlenionym, w węglu sulfonowanym sumaryczna

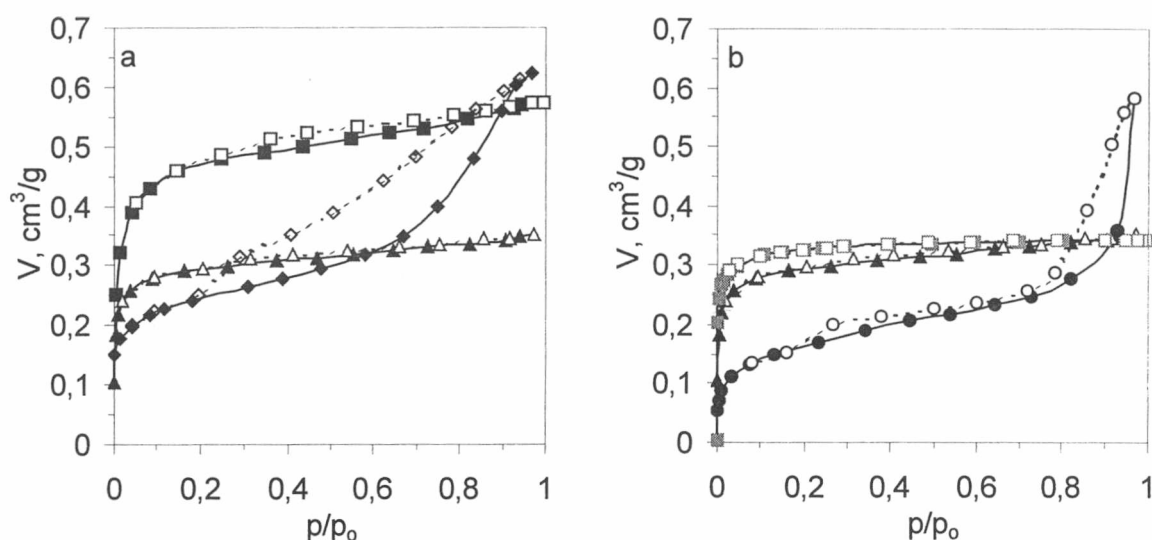
Tabela 5.6

Zawartość wapnia i żelaza w węglach po wymianie jonowej (% mas).

Próba	Ca	Fe
S/N/Ca	3,77	-
S/N/CaFe	1,38	0,97
KJA/N/Ca	3,87	-
KJA/N/CaFe	1,38	1,03
S/S/Ca	4,30	-
S/S/CaFe	3,02	0,93
KJA/S/Ca	4,01	-
KJA/S/CaFe	2,64	1,29

zawartość Ca i Fe była wyższa, co może wynikać z jego lepszych właściwości kationowymiennych. Natomiast niecałkowita wymiana Ca na Fe może prawdopodobnie być spowodowana uwieżeniem jonu wapnia, który uległ wymianie z jonami H^+ bardzo blisko sąsiadujących grup jonowymiennych. W porównaniu do węgla gazowego większą ilość żelaza wprowadzono do węgla płomiennego

Na Rysunku 5.3 przedstawiono doświadczalne izotermy adsorpcji i desorpcji benzenu dla węgli aktywnych otrzymanych z węgla gazowego. Izotermy dla węgli aktywnych z węgla wyjściowego SA, sulfonowanego (SA/S) i utlenionego (SA/N) należą do I typu według klasyfikacji BDDT [90,117]. Natomiast izotermy dla węgli aktywnych z węgla sulfonowanego i dotowanego (SA/S/CaFe), a także utlenionego i dotowanego (SA/N/CaFe) należą do IV typu [90,117]. Dla ostatnich dwóch węgli aktywnych obserwuje się duże pętle histerezy charakterystyczne dla materiałów mezoporowatych. Wyznaczone na podstawie izoterm

**Rysunek 5.3**

Izotermy adsorpcji (—) i desorpcji (---) benzenu na węglach aktywnych z węgla gazowego. a) seria po sulfonowaniu: ($\blacktriangle, \triangle$), SA; ($\blacksquare, \square$), SA/S; ($\blacklozenge, \lozenge$), SA/S/CaFe; b) seria po utlenianiu HNO_3 : ($\blacktriangle, \triangle$), SA; ($\blacksquare, \square$), SA/N; ($\bullet, \circ$), SA/N/CaFe.

adsorpcji i desorpcji benzenu parametry struktury porowatej przedstawiono w Tabeli 5.7.

Węgiel aktywny z wyjściowego węgla gazowego jest materiałem mikroporowatym. Powierzchnia S_{BET} dla tego węgla wynosi $707 \text{ m}^2/\text{g}$. W wyniku zarówno utleniania HNO_3 jak i sulfonowania nastąpił dalszy rozwój mikroporowatości. Powierzchnia S_{BET} wzrosła odpowiednio do $850 \text{ m}^2/\text{g}$ i $1072 \text{ m}^2/\text{g}$. Jednakże proces sulfonowania przyczynił się do wzrostu nie tylko objętości mikroporów, z $0,276 \text{ cm}^3/\text{g}$ dla SA do $0,400 \text{ cm}^3/\text{g}$ dla SA/S, ale również objętości mezoporów, która zwiększyła się o ponad połowę. Podczas gdy w węglu aktywnym SA/N obserwujemy znaczny spadek objętości mezoporów w porównaniu z SA. Wprowadzenie Ca i Fe do węgla spowodowało duże zmiany w strukturze porowatej otrzymanych węgli aktywnych w porównaniu do produktu aktywacji węgla wyjściowego. Nastąpił znaczny spadek powierzchni S_{BET} , z którym związany jest również duży, ponad dwukrotny spadek objętości mikroporów. Równocześnie obserwujemy znaczny przyrost

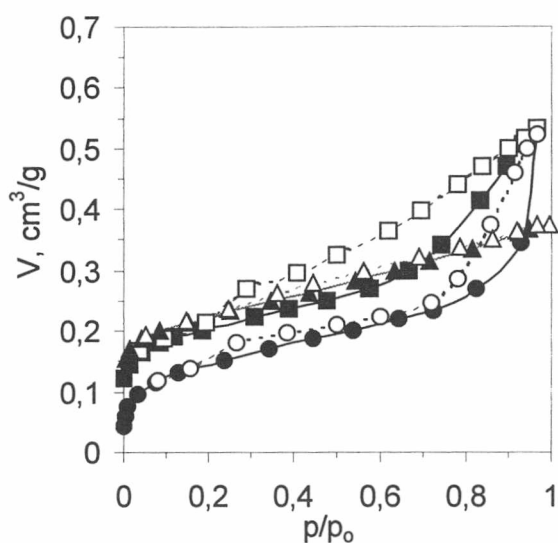
Tabela 5.7

Charakterystyka struktury porowatej węgli aktywnych otrzymanych z węgla kamiennych.

Węgiel aktywny	S_{BET} (m^2/g)	$V_{\text{całk}}$ (cm^3/g)	Dystrybucja objętości porów (cm^3/g)					$V_{\text{mez}}/V_{\text{całk}}$ (%)
			<2 nm	2-3 nm	3-5 nm	5-10nm	10-50nm	
SA	707	0,348	0,276	0,029	0,017	0,014	0,012	20,7
SA/S	1072	0,595	0,400	0,055	0,039	0,045	0,056	32,8
SA/S/CaFe	566	0,643	0,147	0,126	0,090	0,166	0,114	77,1
SA/N	850	0,343	0,323	0,001	0,006	0,009	0,004	6,0
SA/N/CaFe	370	0,582	0,147	0,062	0,022	0,074	0,313	80,9
SA/N/CaFe _{dem}	400	0,663	0,107	0,067	0,023	0,093	0,397	83,9
KJA	516	0,373	0,188	0,050	0,046	0,054	0,034	49,5
KJA/S	895	0,647	0,319	0,088	0,109	0,083	0,048	50,7
KJA/S/CaFe	475	0,525	0,122	0,113	0,069	0,135	0,086	76,8
KJA/N/CaFe	331	0,520	0,093	0,063	0,022	0,087	0,255	82,1

objętości mezoporów. Udział mezoporów wzrósł ponad czterokrotnie, z 20,7 % dla SA do 77,1 % dla SA/S/CaFe i 80,9 % dla SA/N/CaFe. Objętość całkowita porów również wzrosła z $0,072 \text{ cm}^3/\text{g}$ dla SA do $0,643 \text{ cm}^3/\text{g}$ dla SA/S/CaFe i $0,582 \text{ cm}^3/\text{g}$ dla SA/N/CaFe.

Podobny przebieg zmian w strukturze porowatej obserwowano dla węgla płomiennego dotowanego związkami Ca i Fe. Na Rysunku 5.4 przedstawiono doświadczalne izotermy adsorpcji i desorpcji węgli aktywnych otrzymanych z węgla płomiennego, a w Tabeli 5.7 wyznaczone na podstawie tych izoterm parametry struktury kapilarnej. Węgiel aktywny otrzymany z wyjściowego węgla płomiennego (KJA) posiada równomiernie rozbudowany układ porów. Udział objętości mezoporów w strukturze porowatej wynosił 49,5 %. W porównaniu do węgla KJA, objętość całkowita porów w węglu KJA/S jest prawie dwukrotnie większa ($0,373 \text{ cm}^3/\text{g}$ vs $0,647 \text{ cm}^3/\text{g}$), przy prawie niezmiennym udziale mezoporów (50,7 %). W wyniku aktywacji dotowanego wapniem i żelazem węgla płomiennego obserwuje się znaczny przyrost udziału mezoporów do 76,8 % dla KJA/S/CaFe i do 82,1 % dla KJA/N/CaFe. Zmalała objętość mikroporów i powierzchnia S_{BET} , wzrosła objętość całkowita

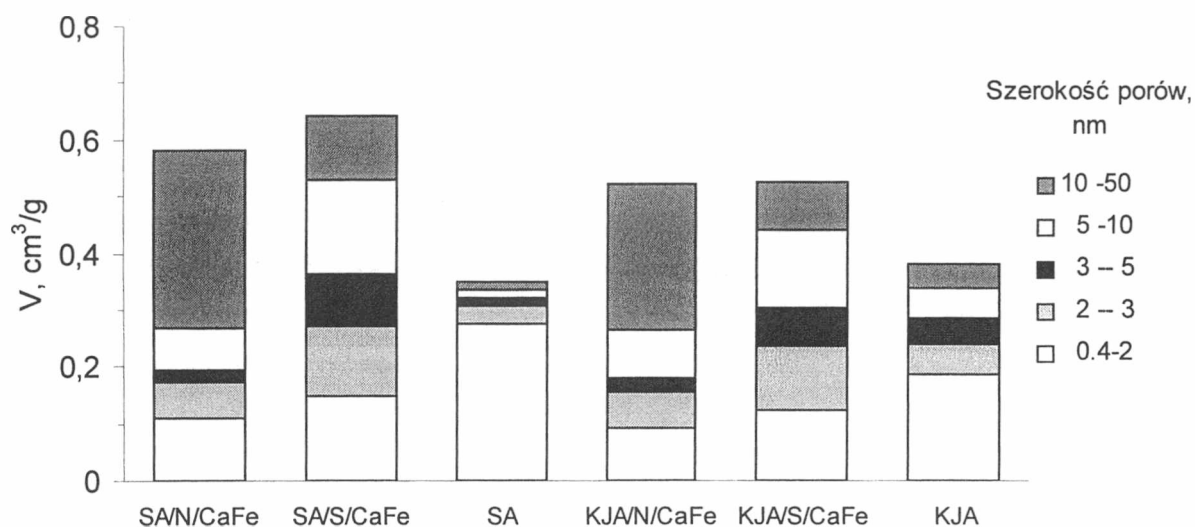


Rysunek 5.4

Izotermy adsorpcji (—) i desorpcji (---) benzenu na węglach aktywnych z węgla płomiennego. ($\blacktriangle, \triangle$), KJA; ($\blacksquare, \square$), KJA/S/CaFe; ($\bullet, \circ$), KJA/N/CaFe.

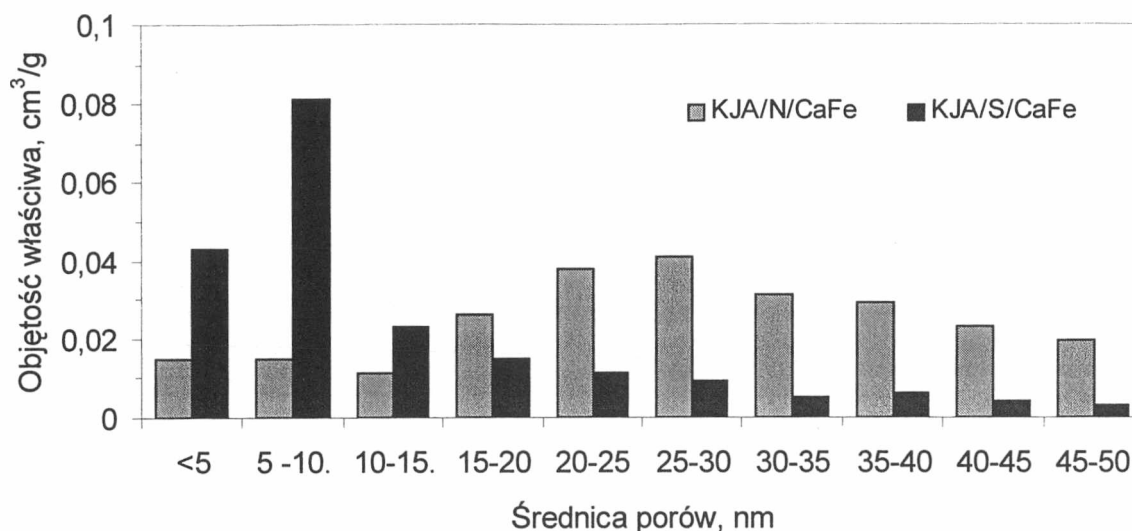
porów z powodu znacznego przyrostu objętości mezoporów. Na *Rysunku 5.5* przedstawiono dystrybucję objętości porów w węglach aktywnych otrzymanych z dotowanych węgli kamiennych. Porównując dystrybucję mezoporów pod względem szerokości można zaobserwować, że w produktach aktywacji węgla po sulfonowaniu i wymianie jonowej przeważają mniejsze mezopory o szerokości 2-5 nm, a po utlenianiu i wymianie jonowej dominują mezopory o szerokości 10-50 nm.

Przeprowadzone badania metodą porozymetrii rtęciowej również wykazały, że węgle aktywne otrzymane z dotowanych Ca i Fe węgli utlenionych mają bardziej rozwinięty układ



Rysunek 5.5

Dystrybucja objętości porów w węglach aktywnych otrzymanych z węgla kamiennych modyfikowanych związkami Ca i Fe na drodze wymiany jonowej.

**Rysunek 5.6**

Rozkład objętości mezoporów według ich średnicy wyznaczony metodą porozymetrii rtęciowej dla węgla aktywnych z węgla płomiennego dotowanego związkami Ca i Fe.

mezo- i makroporów niż produkty aktywacji dotowanych węgla sulfonowanych, *Rysunek 5.6*. Świadczy o tym większa objętość właściwa porów i porowatość, *Tabela 5.8*.

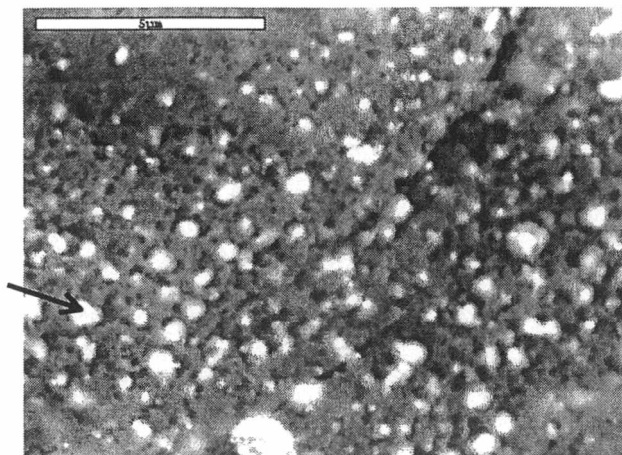
Podobnie jak dla węgla brunatnego dalszy przyrost objętości mezoporów można uzyskać poddając węgiel aktywny procesowi demineralizacji. W rezultacie zawartość popiołu zmalała z 18,7 % mas. do 1,5 % mas. W *Tabeli 5.7* zamieszczono wyniki analizy struktury porowatej węgla SA/N/CaFe_{dem}. Węgiel aktywny po demineralizacji charakteryzuje się znacznie większą objętością mezoporów w porównaniu z węglem SA/N/CaFe, 0,582 vs 0,663 cm³/g.

Tabela 5.8

Wyniki badań porozymetrycznych węgla aktywnych otrzymanych z dotowanych węgla kamiennych.

Węgiel aktywny	Objętość właściwa porów (cm³/g)	Porowatość (%)	Średnia szerokość porów (nm)
KJA/N/CaFe	0,651	49,8	28,8
KJA/S/CaFe	0,333	31,0	17,2
SA/N/CaFe	0,713	52,3	49,4
SA/S/CaFe	0,307	30,2	21,2

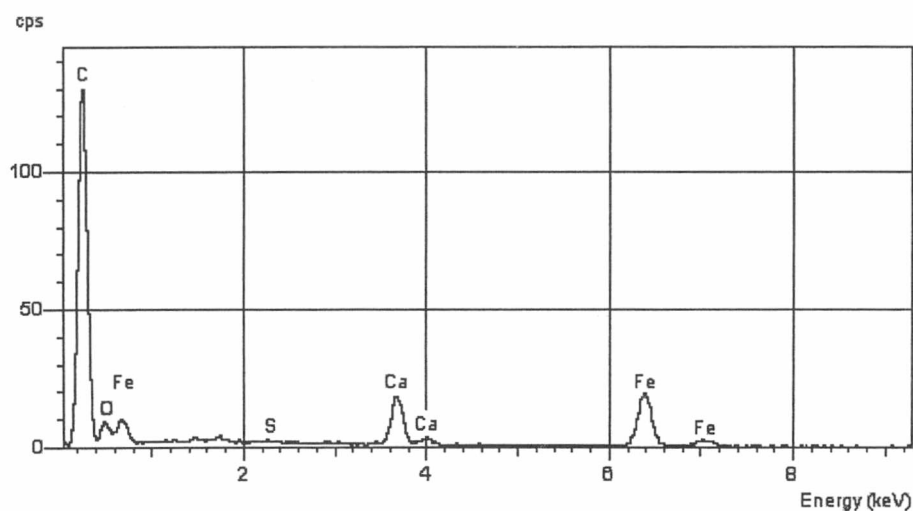
W celu poznania mechanizmu formowania porów w procesie aktywacji węgla dotowanych związkami Ca i Fe wykonano badania metodą skaningowej mikroskopii elektronowej z mikroanalizą rentgenowską (SEM-EDX). Na *Rysunku 5.7* przedstawiono charakterystyczny obszar obserwacji dla SA/N/CaFe. Obserwowane na powierzchni ziarna węglowego aglomeraty, w skład których wchodzi Ca i Fe, są rozłożone bardzo równomiernie.

**Rysunek 5.7**

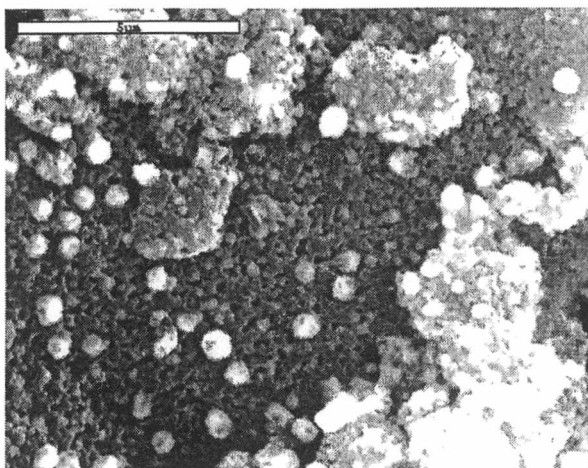
Zdjęcie mikroskopowe SEM dla węgla SA/N/CaFe.

Prawdopodobnie cząstki katalizatora w miarę postępującej aktywacji migrują w stronę powierzchni węgla, generując nowe mezo- i makropory. *Rysunek 5.8* przedstawia wynik mikroanalizy rentgenowskiej w zaznaczonym punkcie obszaru na *Rysunku 5.7*. Na *Rysunku 5.9* przedstawiającym zdjęcie mikroskopowe dla KJA/S/CaFe widoczna jest jednorodna, silnie porowata struktura wygenerowana przez katalityczne działanie Ca i Fe w procesie zgazowania parą wodną.

Przeprowadzone badania wskazują, że na kształtowanie struktury mezoporowatej w większym stopniu ma wpływ sposób generowania grup jonowymiennych w węglu wyjściowym niż typ węgla.

**Rysunek 5.8**

Mikroanaliza rentgenowska węgla aktywnego SA/N/CaFe.

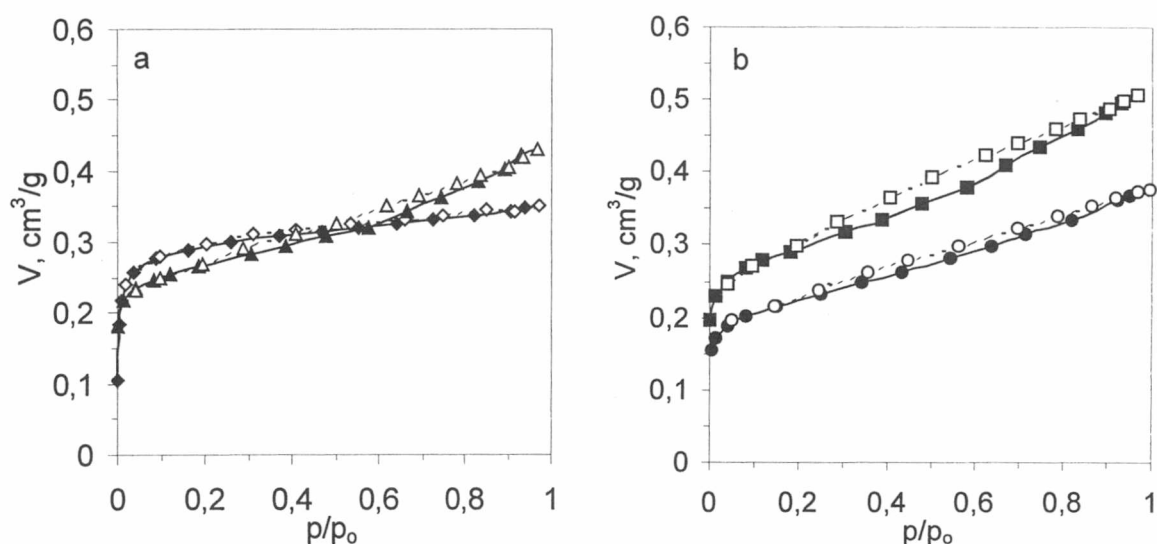


Rysunek 5.9

Charakterystyczny obszar obserwacji mikroskopowych SEM węgla aktywnego KJA/S/CaFe.

5.1.3. Modyfikacja surowca związkami metaloorganicznymi itru, ceru i tytanu metodą impregnacji

Węgiel gazowy poddano impregnacji acetyloacetonianem itru, ceru i tlenku tytanu. Węgiel płomienny impregnowano tylko acetyloacetonianem tlenku tytanu. Związki wprowadzono w ilości 2,5 % mas. metalu w przeliczeniu na suchą masę węgla. Na *Rysunku 5.10* przedstawiono doświadczalne izoterm adsorpcji i desorpcji otrzymane dla produktu aktywacji wyjściowego węgla gazowego (SA) i po impregnacji $\text{TiO}(\text{acac})_2$ (SA/Ti) (*Rysunek 5.10a*) oraz dla węgli aktywnych z węgla płomiennego KJA i KJA/Ti (*Rysunek 5.10b*). Pomimo, że izoterm dla węgli aktywnych z węgla wyjściowych mają różny kształt wskazując na inną budowę struktury porowatej, to dla obydwóch węgli aktywnych po impregnacji związkiem tytanu (KJA/Ti, SA/Ti) obserwuje się podobny kształt izoterm. Pętle histerezy



Rysunek 5.10

Izoterm adsorpcji (—) i desorpcji (---) benzenu na węglach aktywnych z węgla a) gazowego ($\blacklozenge, \diamond$) SA; ($\blacktriangle, \triangle$) SA/Ti i b) płomiennego ($\bullet, \circ$) KJA; ($\blacksquare, \square$) KJA/Ti.

występują przy tym samym zakresie ciśnień względnych. Wyznaczone na podstawie izoterm adsorpcji i desorpcji benzenu parametry struktury kapilarnej węgla aktywnych z węgla impregnowanych przedstawiono w Tabeli 5.9.

Tabela 5.9

Charakterystyka struktury porowatej węgla aktywnych otrzymanych z impregnowanych węgla kamiennych.

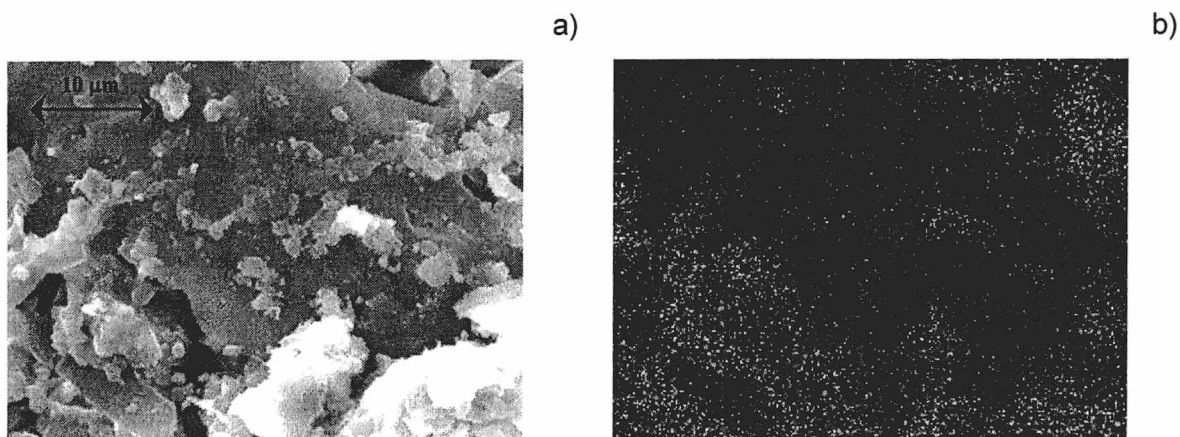
	S_{BET} (m^2/g)	$V_{\text{całk}}$ (cm^3/g)	Dystrybucja objętości porów (cm^3/g)					$V_{\text{mez}}/V_{\text{całk}}$ (%)
			<2 nm	2-3 nm	3-5 nm	5-10nm	10-50nm	
SA	707	0,348	0,276	0,029	0,017	0,014	0,012	20,7
SA/Y	412	0,285	0,157	0,039	0,034	0,032	0,023	44,9
SA/Ce	381	0,257	0,143	0,039	0,025	0,024	0,026	44,3
SA/Ti	630	0,425	0,228	0,047	0,045	0,059	0,046	46,4
KJA	516	0,372	0,188	0,050	0,046	0,054	0,034	49,5
KJA/Ti	679	0,505	0,234	0,080	0,072	0,072	0,047	53,4

Impregnacja węgla gazowego spowodowała zwiększenie udziału objętości mezoporów o ponad połowę. Stosunek $V_{\text{mez}}/V_{\text{całk}}$ wzrósł z 20,7 % do 44,9 % dla SA/Y, 44,3 % dla SA/Ce i do 46,3 % dla SA/Ti. Jednakże tylko w przypadku zastosowania $\text{TiO}(\text{acac})_2$ wzrost udziału mezoporów powiązany był z równoczesnym wzrostem objętości całkowitej porów. Dla $\text{Y}(\text{acac})_3$ i $\text{Ce}(\text{acac})_3$, pomimo wzrostu objętości mezoporów, obserwujemy spadek objętości całkowitej porów, który wynika ze znacznego zmniejszenia objętości mikroporów. Impregnacja związkiem tytanu okazała się najefektywniejszą metodą rozwijania mezoporowatości. Stwierdzono prawie trzykrotny wzrost objętości mezoporów i tylko nieznaczny spadek objętości mikroporów, dlatego też $\text{TiO}(\text{acac})_2$ w kolejnym etapie pracy zastosowano do impregnacji węgla płomiennego.

Udział mezoporów w węglu aktywnym z węgla płomiennego po impregnacji zwiększył się z 49,5 % dla KJA do 53,4 % dla KJA/Ti. Wzrost udziału mezoporów wydaje się być niewielki, ale gdy porówna się objętość całkowitą porów to widoczny jest wyraźny przyrost z 0,372 cm^3/g do 0,505 cm^3/g . Obserwuje się również wzrost objętości mezo- i mikroporów.

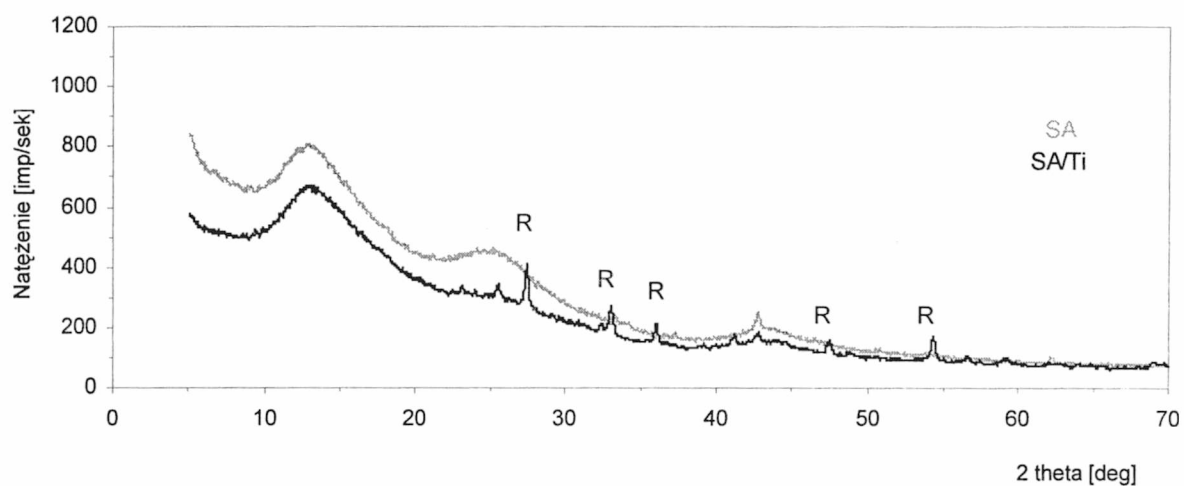
Na Rysunku 5.11 przedstawiono wyniki analizy SEM-EDX dla węgla SA/Ti. Stwierdzono niejednorodną dystrybucję metalu, która to może być przyczyną ograniczenia rozwoju mezoporów w węglach impregnowanych związkami metaloorganicznymi. Wyniki strukturalnych badań rentgenowskich (XRD) węgla aktywnych przedstawiono na Rysunkach 5.12-5.14. W węglu aktywnym z węgla impregnowanego $\text{TiO}(\text{acac})_2$ stwierdzono obecność TiO_2 w postaci rutylu (Rysunek 5.12). Natomiast $\text{Y}(\text{acac})_3$ uległ przemianie do tlenku Y_2O_3 (Rysunek 5.13), a $\text{Ce}(\text{acac})_3$ do cerianidu, CeO_2 (Rysunek 5.14).

Yoshizawa i inni [44] oraz Tamai i inni [139] tworzenie porów w węglach impregnowanych związkami metaloorganicznymi tłumaczyli migracją cząstek tlenków tych metali w matrycy węglowej podczas procesu aktywacji. Na Rysunkach 5.15 - 5.18



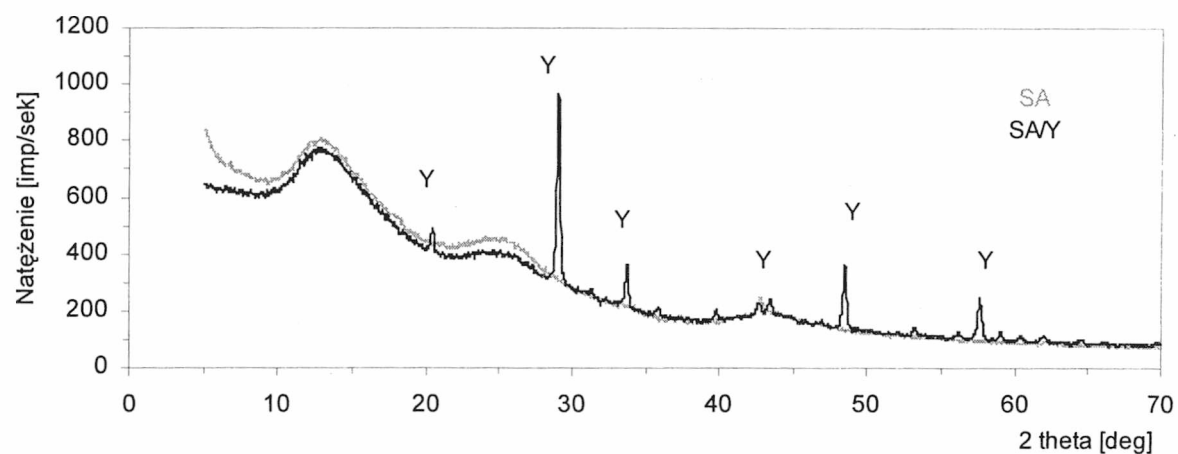
Rysunek 5.11

Wyniki analizy SEM-EDX węgla aktywnego SA/Ti. a) obraz SEM; b) mapa rozmieszczenia tytanu.



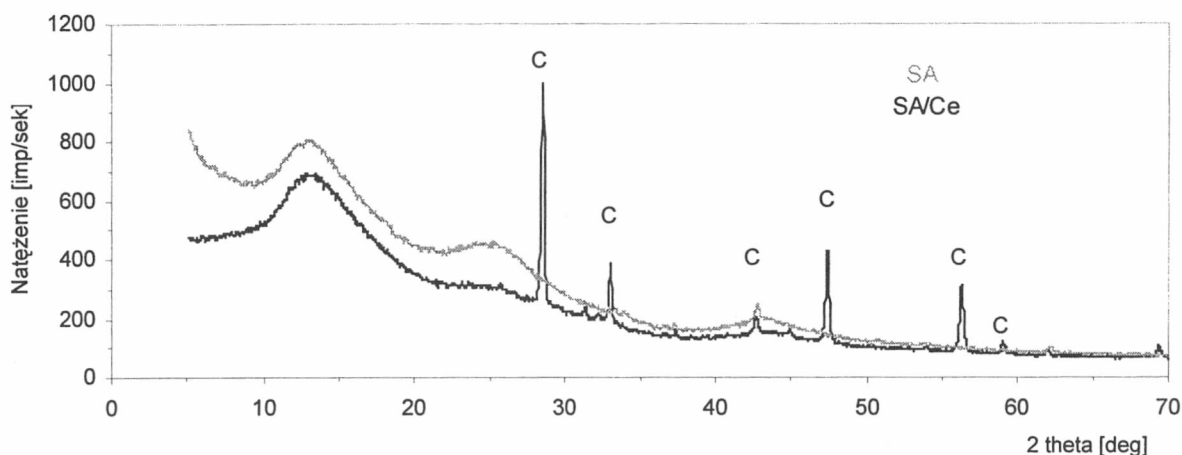
Rysunek 5.12

Dyfraktogram węgla aktywnego SA i SA/Ti, R-rutyl (TiO_2).



Rysunek 5.13

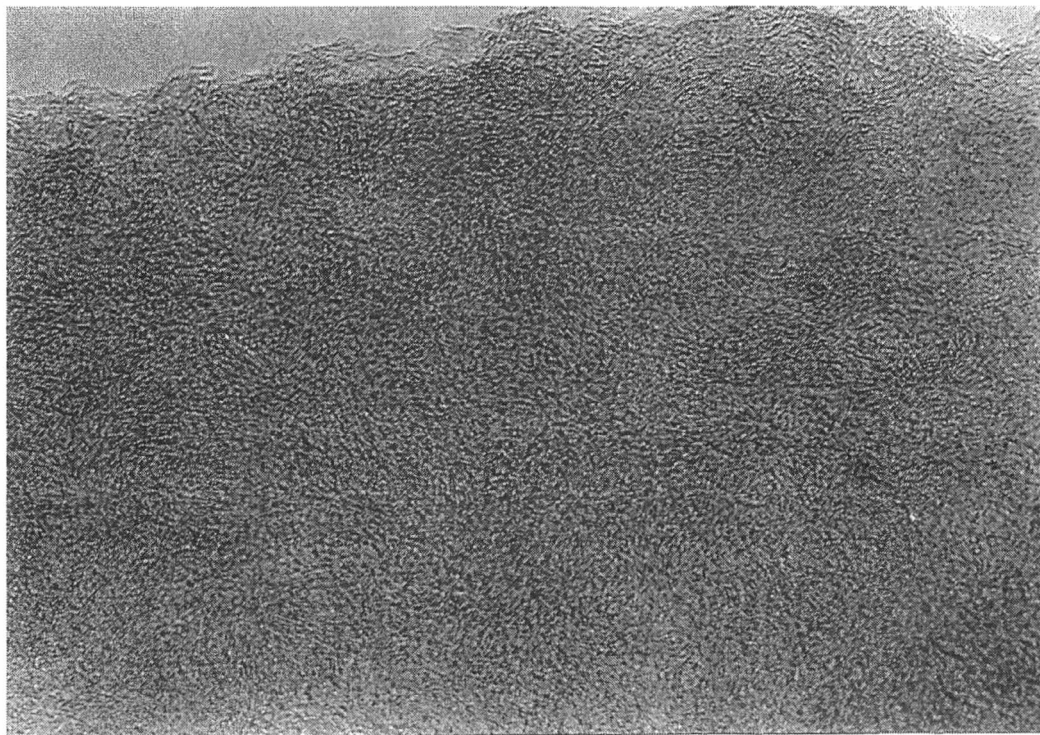
Dyfraktogram węgla aktywnego SA i SA/Y, Y- Y_2O_3 .

**Rysunek 5.14**

Dyfraktogram węgla aktywnego SA i SA/Ce, C-cerianid (CeO_2).

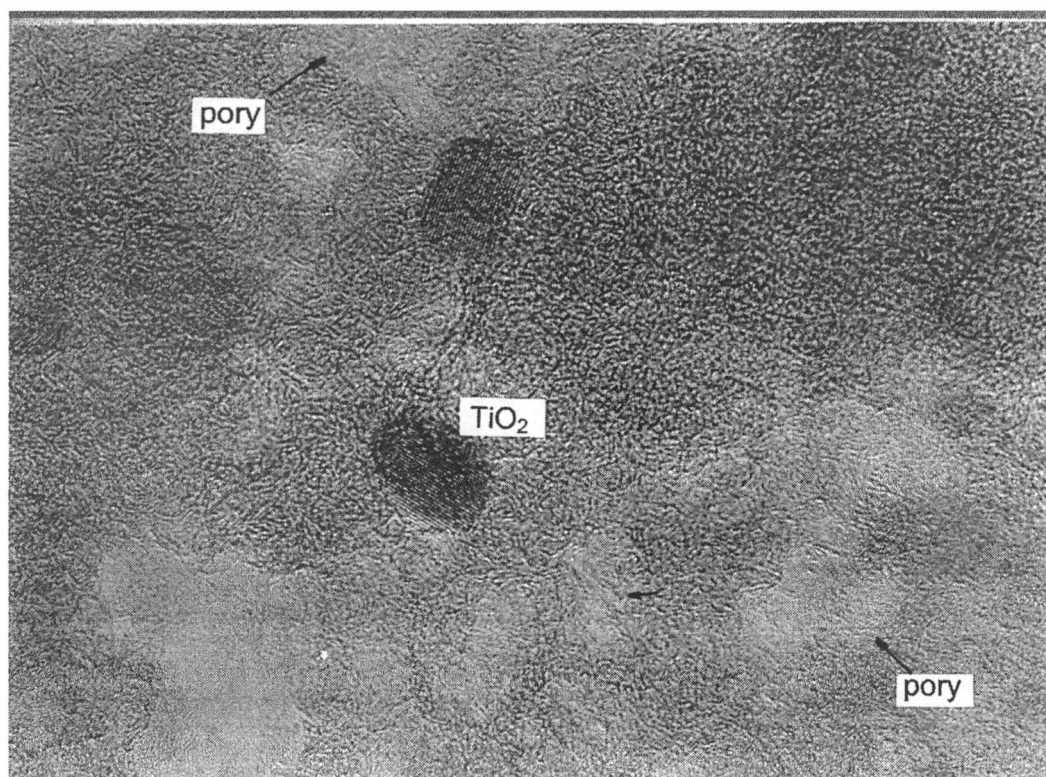
przedstawiono charakterystyczne obszary obserwowane przy użyciu mikroskopu elektronowego transmisyjnego (TEM). Przeprowadzone badania wykazały, że węgiel SA wykazuje jednorodną izotropową mikrostrukturę (Rysunek 5.15). W przypadku węgla SA/Ti, podobnie jak u Yoshizawy i innych [44], wyraźnie widoczne są nanokrystality TiO_2 dające refleksy płaszczyzn atomowych (110) o odległości międzypłaszczyznowej $d=3,2 \text{ \AA}$ (Rysunek 5.16). Obserwuje się również pory o wielkości zbliżonej do wymiarów nanokrystalitów TiO_2 . Na Rysunku 5.17 można zaobserwować nanokrystality CeO_2 wykazujące refleksy płaszczyzn atomowych (110) o $d=3,12 \text{ \AA}$ i (200) o $d=2,7 \text{ \AA}$. Kształt i wielkość wygenerowanych porów w mniejszym stopniu przypominają nanokrystality CeO_2 . Może mieć to związek z tendencją CeO_2 do aglomeracji. Ponadto pojawiły się wyraźne, choć niewielkie obszary uporządkowanych warstw węglowych świadczących o grafityzacji katalitycznej, podobnie jak w produkcie aktywacji węgla impregnowanego związkiem itru (Rysunek 5.18). W wyniku stosunkowo dużej tendencji Y_2O_3 do aglomeracji zaobserwowano tylko kilka pojedynczych nanokrystalitów tego tlenku o płaszczyznach atomowych $d=4,3 \text{ \AA}$ i $3 \text{ \AA}$.

Można więc sądzić, że przyczyną niższej porowatości węgli SA/Y i SA/Ce w porównaniu do SA/Ti jest postępujący proces katalitycznej grafityzacji prowadzący do uporządkowania warstw węglowych w pakiety. Natomiast struktura porowata w pewnym stopniu generowana jest przez migrację nanokrystalitów podczas procesu karbonizacji i zgazowania parą wodną.



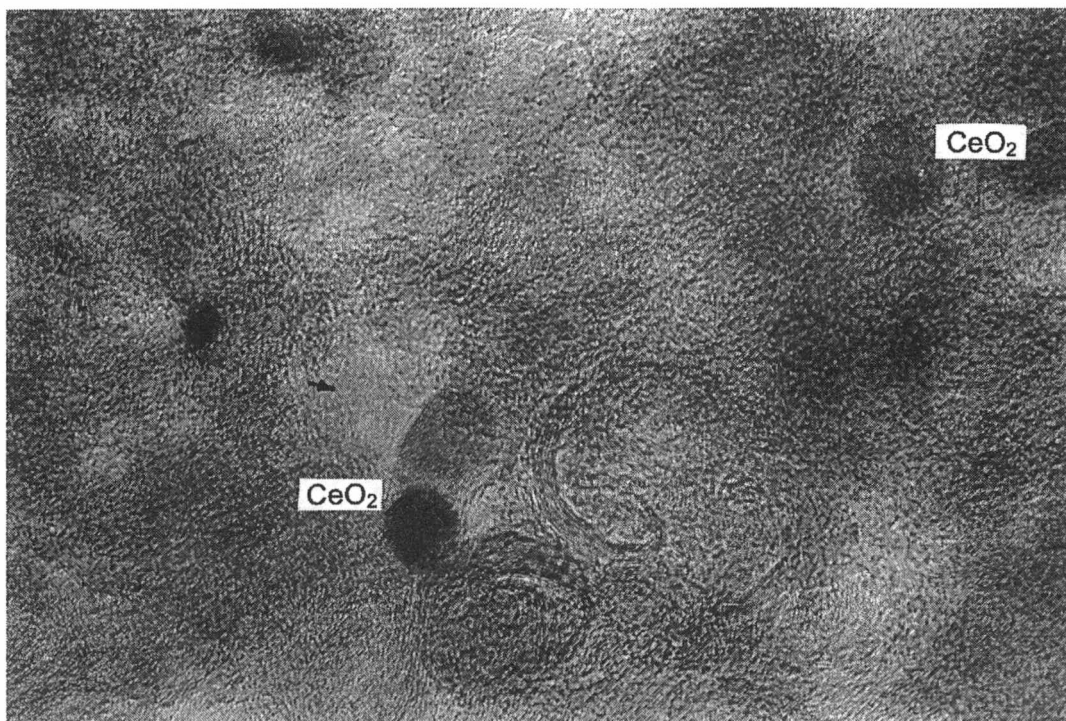
Rysunek 5.15

Obraz mikroskopowy TEM, powiększenie 1520000x dla KJA.

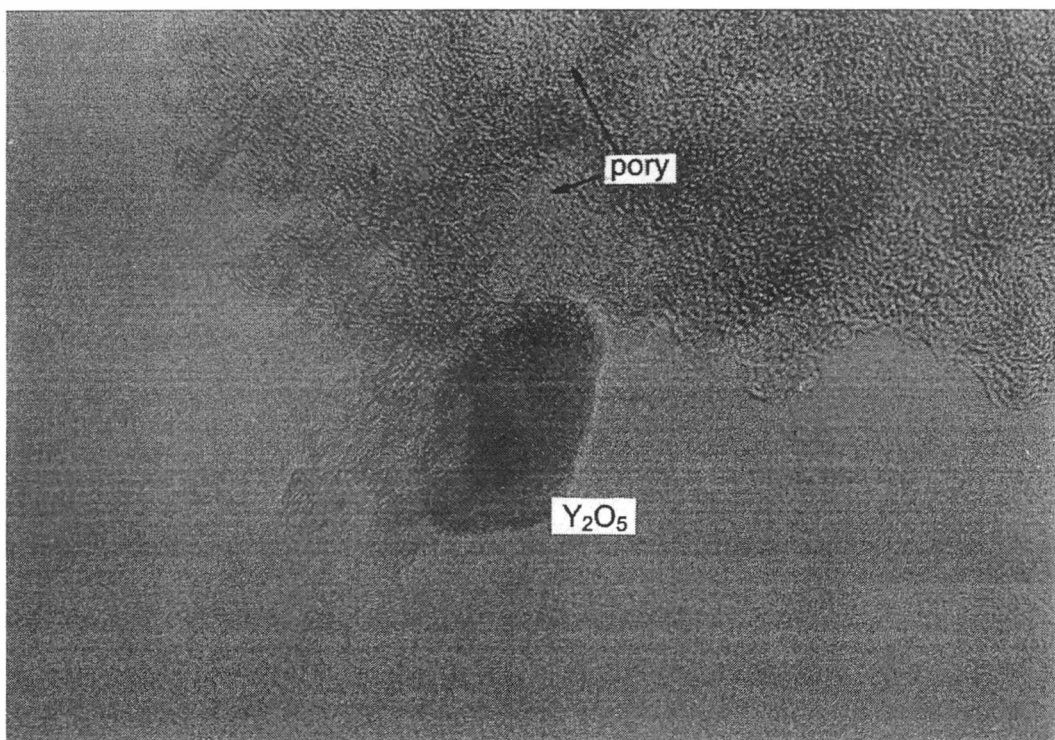


Rysunek 5.16

Obraz mikroskopowy TEM, powiększenie 1520000x dla KJA/Ti.



Rysunek 5.17
Obraz mikroskopowy TEM, powiększenie 1520000x dla KJA/Ce.



Rysunek 5.18
Obraz mikroskopowy TEM, powiększenie 1520000x dla KJA/Y.

5.2. Modyfikacja charakteru chemicznego powierzchni mikroporowego węgla aktywnego

Komercyjny węgiel aktywny CWZ o rozwiniętej strukturze mikroporów poddano procesom takim jak demineralizacja, utlenianie HNO_3 i H_2O_2 , amonizacja i wygrzewanie w temperaturze 800°C w atmosferze inertej w celu modyfikacji budowy chemicznej powierzchni węgla. Otrzymane węgle aktywne o zróżnicowanym charakterze chemicznym powierzchni stosowano jako adsorbenty do procesów adsorpcji fenoli. W interpretacji wyników badań stosowano podział tych węgli na dwie grupy: węgle utleniane (CWZ HNO_3 , CWZ H_2O_2) i węgle nie utleniane (CWZ, CWZ dem, CWZ NH_3 , CWZ N_2). Podstawowe właściwości tych węgli przedstawiono w Tabeli 5.10. Z przeprowadzonych badań wynika, że niewielkie zmiany w składzie elementarnym powoduje demineralizacja i utlenianie H_2O_2 . Wygrzewanie w atmosferze inertej prowadzi do wzrostu zawartości pierwiastka C z 93,6 % mas. do 96 % mas. i spadku zawartość tlenu. Zawartość azotu nie zmienia się. W procesie amonizacji rośnie zawartość pierwiastka C i azotu, a maleje zawartość tlenu. Największe zmiany w składzie elementarnym spowodował proces utleniania HNO_3 . Zmalała zawartość pierwiastka C do 69,3 % mas. Wzrosła zawartość tlenu z 5,88 % do 27,79 % i azotu z 0,30 % do 2,20 % mas. Zaobserwowano znaczną redukcję zawartości popiołu w węglu po demineralizacji i w węglach utlenianych.

Tabela 5.10

Charakterystyka serii węgli CWZ po modyfikacji.

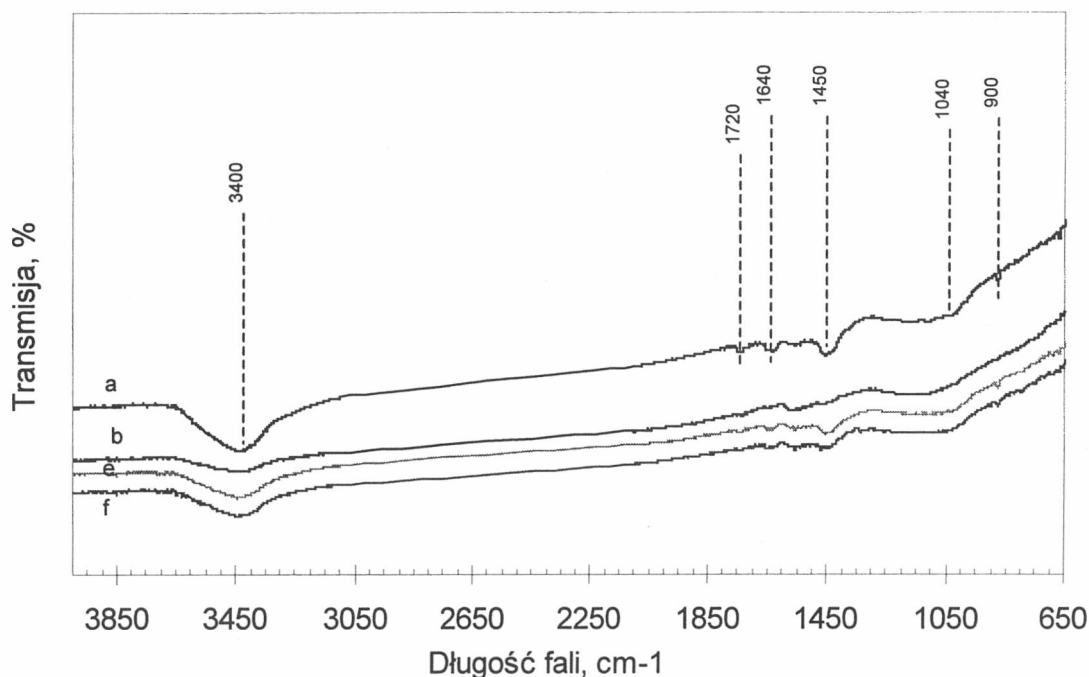
	CWZ	CWZ dem	CWZ H_2O_2	CWZ HNO_3	CWZ NH_3	CWZ N_2
Analiza techniczna (% mas.)						
W^a	3,08	1,57	3,07	1,57	1,66	0,46
A^d	5,28	0,19	0,80	0,17	5,30	6,01
Analiza elementarna (% mas.)						
C^{daf}	93,60	93,70	93,08	69,30	95,03	96,00
H^{daf}	0,20	0,70	0,53	0,69	0,33	0,38
N^{daf}	0,30	0,51	0,76	2,20	0,95	0,30
S^d	0,02	0,02	0,02	0,02	0,10	0,01
O^{daf}	5,88	5,07	5,61	27,79	3,59	3,31
pH_{PZC}	8,28	6,22	5,85	4,26	9,77	10,08
Oznaczenie grup funkcyjnych metodą Boehma (mval/g)						
zasadowe	1,32	1,04	0,35	0,25	1,40	0,90
kwasowe	0,24	0,24	0,64	2,02	0,15	0,11
w tym,						
karboksylowe	0,15	0,14	0,26	1,88	0,05	0,04
fenolowe	0,09	0,10	0,24	0,12	0,03	0,03
laktonowe	0,00	0,00	0,14	0,02	0,07	0,04

Dla modyfikowanych węgli CWZ można w następującej kolejności uszeregować wartości wyznaczonego pH_{PZC} : $\text{CWZ N}_2 > \text{CWZ NH}_3 > \text{CWZ} > \text{CWZ dem} > \text{CWZ H}_2\text{O}_2 > \text{CWZ HNO}_3$. Węgłe CWZ, CWZ N_2 , CWZ NH_3 mają zasadowy charakter powierzchni, a węgiel CWZ dem jest lekko kwasowy ($\text{pH}_{\text{PZC}} = 6,22$). Węgłe CWZ HNO_3 i CWZ H_2O_2 mają charakter kwasowy. Wartości pH_{PZC} dla tych węgli wynoszą odpowiednio 4,26 i 5,87. Najbardziej zasadową powierzchnią charakteryzuje się węgiel po wygrzewaniu w azocie, a najbardziej kwasowy charakter powierzchni ma węgiel po utlenianiu kwasem azotowym.

Przedstawione w Tabeli 5.10 zawartości tlenowych grup funkcyjnych oznaczonych metodą Boehma wykazują podobną tendencję. Zasadowe grupy funkcyjne dominują w węglu aktywnym CWZ NH_3 (1,40 mval/g). Stosunkowo dużą ilość grup zasadowych posiada węgiel po demineralizacji i wygrzewaniu w azocie. Węgiel po utlenianiu HNO_3 odznacza się najmniejszą zawartością grup zasadowych (0,25 mval/g), a największą ilością tlenowych grup o charakterze kwasowym (2,02 mval/g). Są to głównie grupy karboksylowe, co jest zgodne z doniesieniami literaturowymi [3,64]. Ponad dwukrotnie większą ilość grup kwasowych w porównaniu do węgla wyjściowego posiada węgiel utleniony H_2O_2 . Na tą ilość w prawie równiej mierze składają się zarówno grupy karboksylowe jak i fenolowe i laktonowe. Proces demineralizacji nie zwiększa ilości grup kwasowych, ale powoduje spadek pH_{PZC} . Ilość tlenowych grup kwasowych w węglu wygrzewanym w azocie i w węglu po amonizacji jest blisko dwukrotnie mniejsza w porównaniu z węglem wyjściowym. Amonizacja i wygrzewanie węgla aktywnego w atmosferze inertnej prowadzą głównie do zmniejszenia zawartości grup karboksylowych i utworzenia grup laktonowych.

Badania spektroskopowe w podczerwieni potwierdziły wyniki analizy grup funkcyjnych metodą Boehma. Na Rysunku 5.19 przedstawiono widmo FTIR węgla aktywnego CWZ przed modyfikacją (a), po demineralizacji (b) i działaniu amoniakiem (e) oraz wygrzewanego w atmosferze azotu (f). W widmach tych węgli wyróżnia się pasma absorpcji w zakresie liczb falowych:

- pasmo 900 cm^{-1} odpowiadające obecności substancji mineralnej w węglach,
- pasmo 1040 cm^{-1} odpowiadające drganiom rozciągającym wiązania C-O w grupie alkoholowej,
- pasmo 1450 cm^{-1} odpowiadające drganiom zginającym wiązania C-H w grupie metylowej,
- pasmo 1640 cm^{-1} odpowiadające drganiom wiązań C=C w połączeniach aromatycznych,
- pasmo 1720 cm^{-1} odpowiadające drganiom rozciągającym wiązań C=O w grupach karboksylowych, karbonylowych i laktonowych,
- pasmo $3200\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ odpowiadające drganiom wiązania OH pochodzącego od grup fenolowych i alkoholowych.



Rysunek 5.19

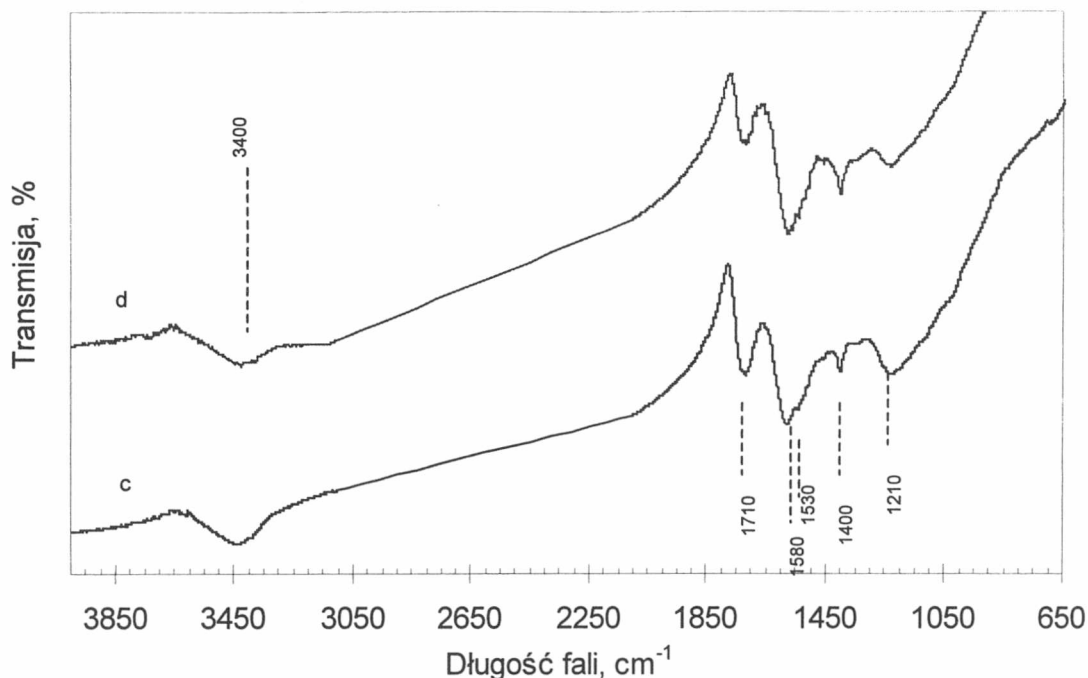
Widmo FTIR węgla nie utlenianych: a, CWZ; b, CWZ dem; e, CWZ NH_3 ; f, CWZ N_2 .

Widma otrzymane dla próbek CWZ HNO_3 (c) i CWZ H_2O_2 (d) przedstawione na *Rysunku 5.20* wykazują wyraźnie charakterystyczną absorpcję w zakresie liczb falowych:

- pasmo 1210 cm^{-1} odpowiadające drganiom C-O w grupach fenolowych lub eterowych,
- pasmo 1400 cm^{-1} , które można przypisać drganiom wiązania C-H w grupach alifatycznych,
- pasmo 1580 cm^{-1} pochodzące od drgań C=O w karboksylanach lub wiązań skoniugowanych układu aromatycznego C=C,
- pasmo 1710 cm^{-1} odpowiadające wiązaniom C=O grup karboksylowych i laktonowych,
- oraz pasmo $3200\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ odpowiadające drganiom wiązania OH pochodzącego od grup fenolowych i alkoholowych.

Dla wszystkich badanych próbek w zakresie $3000\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$ nie zaobserwowano żadnych pasm adsorpcji specyficznej. Natomiast pasma absorpcyjne dla węgla utlenianych są przesunięte w kierunku niższych liczb falowych w porównaniu do pasm absorpcji otrzymanych dla węgla nie utlenianych.

Węgle CWZ, CWZ dem, CWZ NH_3 , CWZ N_2 mają podobny kształt widma, które tylko nieznacznie różnią się od siebie intensywnością pasm. Wygrzewanie w azocie i amonizacja prowadzi do zmniejszenia intensywności pasm 1640 cm^{-1} , 1720 cm^{-1} i 3400 cm^{-1} , potwierdzając malejący udział tlenowych grup powierzchniowych. Nieobecność tych pasm w



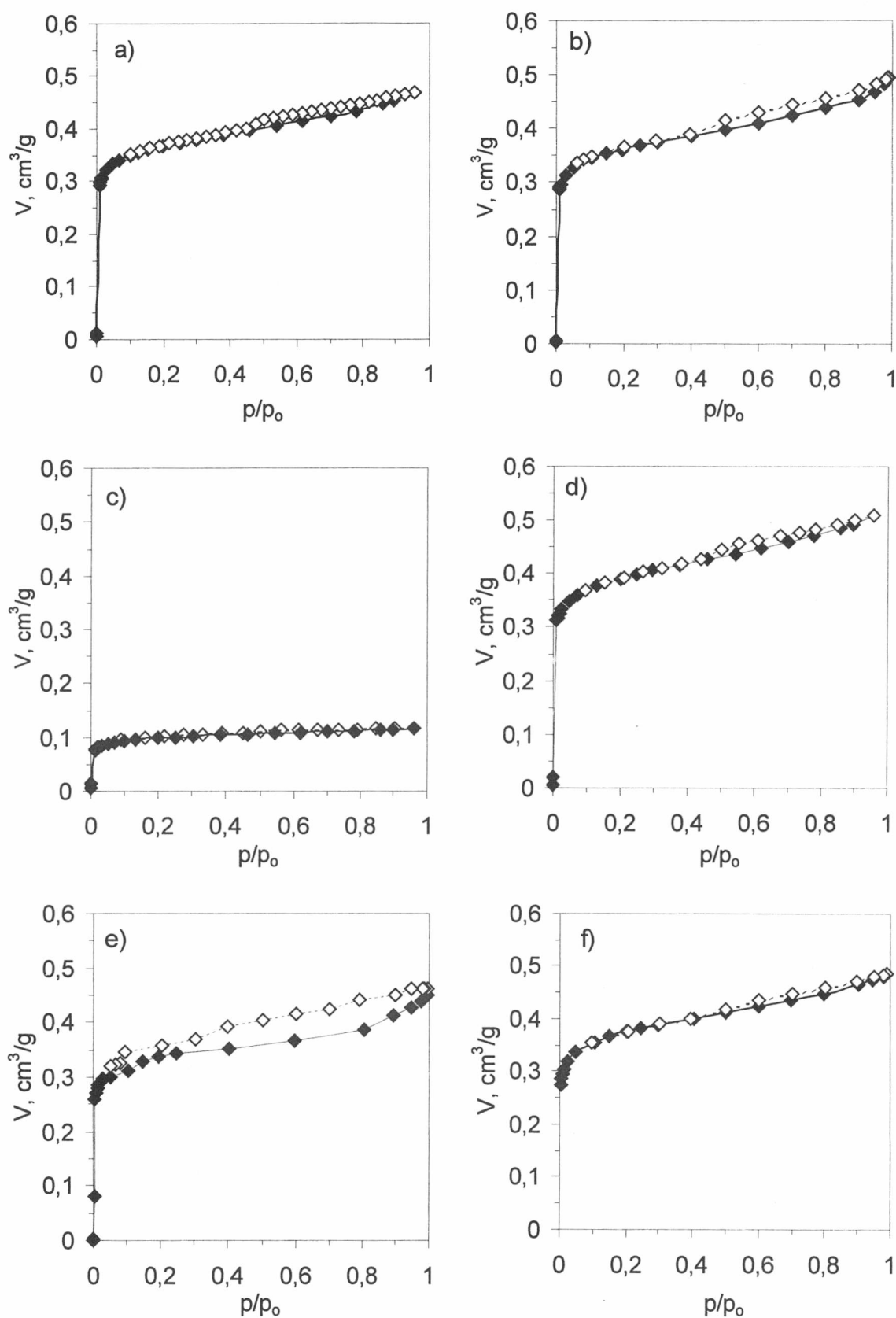
Rysunek 5.20

Widmo FTIR dla węgla utlenianych: c, CWZ HNO_3 ; d, CWZ H_2O_2 .

widmie węgla po demineralizacji wskazuje, że grupy te są prawdopodobnie związane przez substancję mineralną obecną w węglu wyjściowym. Spadek intensywności pasma przy 1450 cm^{-1} może być efektem doaktywowania próbki na skutek wygrzewania w wyższych temperaturach i usuwania węgla amorficznego [75]. W przypadku węgla CWZ po demineralizacji intensywność pasm jest bardzo mała, obserwuje się całkowity zanik pasma przypisanego substancji mineralnej. W węglu po amonizacji nie stwierdzono pasm pochodzących od grup zawierających azot, takich jak grupy amidowe, imidowe, laktamowe i pirydynowe, które zaobserwowali w swoich pracach między innymi Przepiórski i inni [169], Mangun i inni [76] oraz Jansen i inni [170].

Porównując widma węgla po utlenieniu można zaobserwować, że pasma w zakresie $1300\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ i przypisane wiązaniom OH w połączeniach karboksylowych (3400 i 1710 cm^{-1}) są intensywniejsze dla węgla po utlenianiu kwasem azotowym. Ponadto w widmie węgla CWZ HNO_3 można zaobserwować dodatkowe słabe pasmo przy 1530 cm^{-1} , które może pochodzić od grup nitrowych lub azotanowych.

Na Rysunku 5.21 przedstawiono izotermy adsorpcji i desorpcji azotu na węglach CWZ. Izotermy adsorpcji azotu dla węgli CWZ, CWZ dem, CWZ H_2O_2 , CWZ NH_3 , CWZ N_2 w obszarze niskich ciśnień względnych, do około $p/p_0=0,02$, różnią się bardzo nieznacznie. Oznacza to, że procesy odpopielania, łagodnego utleniania, amonizacji i wygrzewania w przepływie azotu nie powodują istotnych zmian w strukturze wąskich mikroporów. Różnice w przebiegu adsorpcji obserwuje się przy wyższych ciśnieniach względnych. Wszystkie przedstawione izotermy należą do I klasy według klasyfikacji BDDT [90,117]. Charakteryzują

**Rysunek 5.21**

Izotermy adsorpcji (—, ◆) i desorpcji (- - -, ◇) azotu w 77 K; a) CWZ, b) CWZ dem, c) CWZ HNO₃, d) CWZ H₂O₂, e) CWZ NH₃, f) CWZ N₂

się gwałtowną adsorpcją przy niskich ciśnieniach i szybkim osiągnięciem plateau. Węgłe CWZ, CWZ dem, CWZ H₂O₂ i CWZ N₂ posiadają niewielkie pętle histerezy.

W Tabeli 5.11 przedstawiono parametry struktury porowatej badanych węgli. Z wyjątkiem węgla CWZ HNO₃ wyznaczone wartości S_{BET} i objętości porów są zbliżone. Usunięcie substancji mineralnej spowodowało niewielki spadek powierzchni właściwej i objętości mikroporów oraz nieznaczny przyrost objętości mezoporów. Choma i inni [171] w swojej pracy również zaobserwowali obniżenie powierzchni właściwej po demineralizacji węgla. Utlenianie w łagodnych warunkach przy użyciu H₂O₂ spowodowało niewielki wzrost objętości mikroporów z 0,491 cm³/g do 0,541 cm³/g i powierzchni właściwej z 977 m²/g do 1033 m²/g. Znaczną degradację tekstury porowatej zaobserwowano po utlenianiu kwasem azotowym. Spadek powierzchni i objętości mikroporów może być w tym przypadku efektem niszczenia ścianek mikroporów w wyniku zastosowania drastycznych warunków utleniania bądź blokowania dostępu do mikroporów przez powstałe na powierzchni tlenowe grupy funkcyjne [3,65,69,71].

Tabela 5.11

Charakterystyka struktury porowatej węgla CWZ.

Węgiel	S_{BET} (m ² /g)	$V_{\text{całk.}}$ (cm ³ /g)	Dystrybucja objętości porów (cm ³ /g)					$V_{\text{mez}}/V_{\text{całk.}}$ (%)
			<2 nm	2-3 nm	3-5 nm	5-10nm	10-50nm	
CWZ	977	0,491	0,363	0,026	0,038	0,022	0,042	26,1
CWZ dem	935	0,495	0,357	0,028	0,043	0,027	0,038	27,9
CWZ H ₂ O ₂	1033	0,541	0,383	0,031	0,044	0,026	0,057	29,2
CWZ HNO ₃	259	0,116	0,100	0,007	0,006	0,002	0,002	13,8
CWZ NH ₃	914	0,462	0,337	0,025	0,039	0,024	0,047	27,1
CWZ N ₂	940	0,486	0,366	0,029	0,037	0,026	0,028	24,7

Generalnie uważa się, że wygrzewanie w przepływie gazów inertnych i amonizacja nie powodują dużych zmian w strukturze porowatej węgla aktywnych [73,74,76]. Również w tej pracy stwierdzono, że obydwa procesy w niewielkim stopniu prowadzą do obniżenia powierzchni i objętości porów.

W wyniku demineralizacji węgla aktywnego zmniejszyła się wartość pH_{PZC} z 8,28 do 6,22. Zanik pasma przy długości 900 cm⁻¹ przypisany substancji mineralnej, brak pasm pochodzących od grup tlenowych i taka sama zawartość kwasowych grup funkcyjnych jak w węglu aktywnym wyjściowym sugerują, że spadek zasadowości spowodowany jest najprawdopodobniej usunięciem alkalicznych składników substancji mineralnej [172], a nie efektem odstonięcia tlenowych grup powierzchniowych ekranowanych przez substancję mineralną [71,75,172]. Proces utleniania w łagodnych warunkach za pomocą H₂O₂ zwiększył kwasowość węgla, powodując nieznaczny wzrost powierzchni właściwej. Znaczne zmniejszenie powierzchni S_{BET} i duże zmiany w składzie elementarnym spowodowało utlenianie za pomocą kwasu azotowego. W widmie FTIR węgla CWZ HNO₃ obserwuje się również pasmo pochodzące od grup nitrowych lub azotanowych, potwierdza to zatem

doniesienia literaturowe, że w procesie utleniania kwasem azotowym następuje równocześnie tworzenie grup karboksylowych i proces nitrowania [65,66,68].

Amonizacja miała na celu zwiększenie zasadowości węgla poprzez eliminację tlenowych grup funkcyjnych lub generowanie zasadowych grup azotowych typu C-N czy C=N [76,170]. Wartość pH_{PZC} wzrosła z 8,22 do 9,77 w porównaniu z węglem wyjściowym, jednakże badania FTIR nie wykazały obecności jakichkolwiek ugrupowań azotu. Nie należy jednak wykluczyć powstania niewielkiej ilości azotowych grup funkcyjnych, gdyż zawartość azotu w węglu po amonizacji wzrosła trzykrotnie.

Głównym celem wygrzewania w atmosferze inertej była eliminacja z powierzchni węgla tlenu występującego się w tlenowych grupach kwasowych. Zmniejszenie zawartości tlenu i intensywności pasm absorpcji charakterystycznych dla ugrupowań tlenowych wskazuje na częściowe usunięcie tlenu z powierzchni węgla CWZ. Ilość tlenowych grup funkcyjnych spadła z 1,35 mval/g dla węgla CWZ do 0,90 mval/g w węglu CWZ N_2 , równocześnie ilość grup kwasowych zmalała z 0,24 mval/g do 0,11 mval/g. Niemniej jednak pH_{PZC} węgla wygrzewanego w azocie ma najwyższą wartość (10,08). Eliminacja kwasowych połączeń tlenowych zwiększa ilość zdelokalizowanych elektronów π na powierzchni warstw grafenowych [172].

Podsumowując, stosując modyfikację chemiczną lub termiczną węgla aktywnego CWZ otrzymano serię węgli różniących się znacząco charakterem chemicznym powierzchni, charakteryzujących się zawartością kwasowych grup tlenowych i grup zasadowych, odpowiednio w przedziale 0,11-2,02 mval/g i 0,25-1,40 mval/g oraz pH_{PZC} w szerokim zakresie od 4,26 do 10,08.

5.3. Charakterystyka stosowanych adsorbatów

Fenole

W Tabeli 5.12 przedstawiono podstawowe właściwości fizykochemiczne pochodnych fenolu.

Tabela 5.12

Podstawowe właściwości fizykochemiczne stosowanych fenoli.

	2- chlorofenol	4- chlorofenol	2,4- dichlorofenol	2,4,6- trichlorofenol	2- nitrofenol
stosowany symbol	OCF	PCF	DCF	TCF	PNF
wzór sumaryczny	C_6H_5ClO	C_6H_5ClO	$C_6H_4Cl_2O$	$C_6H_3Cl_3O$	$C_6H_5NO_3$
masa cząsteczkowa	128,56	128,56	163,0	197,45	139,11
temperatura topnienia ($^{\circ}C$)	9	42-42	45	68-70	114
temperatura wrzenia ($^{\circ}C$)	175	217-219	210	243-249	sublimuje
rozpuszczalność (g/dm^3)	28	27	4,5	0,8	17
zakres pK_a	8,3-8,6	9,1-9,4	7,5-8,1	6,0-7,4	7,15-8,20
pK_a	8,49	9,18	7,9	6,23	7,15
σ (nm^2)*	0,482	0,482	0,539	0,64	0,519
$\sigma_{ef} = 2 (\sigma / \pi)^{1/2}$ (nm)	0,783	0,783	0,828	0,903	0,813

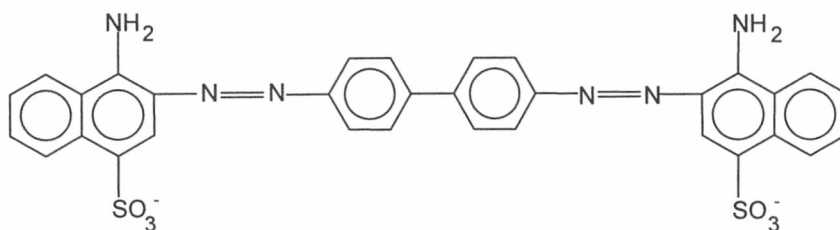
*[120]

σ - powierzchnia siadania cząsteczki

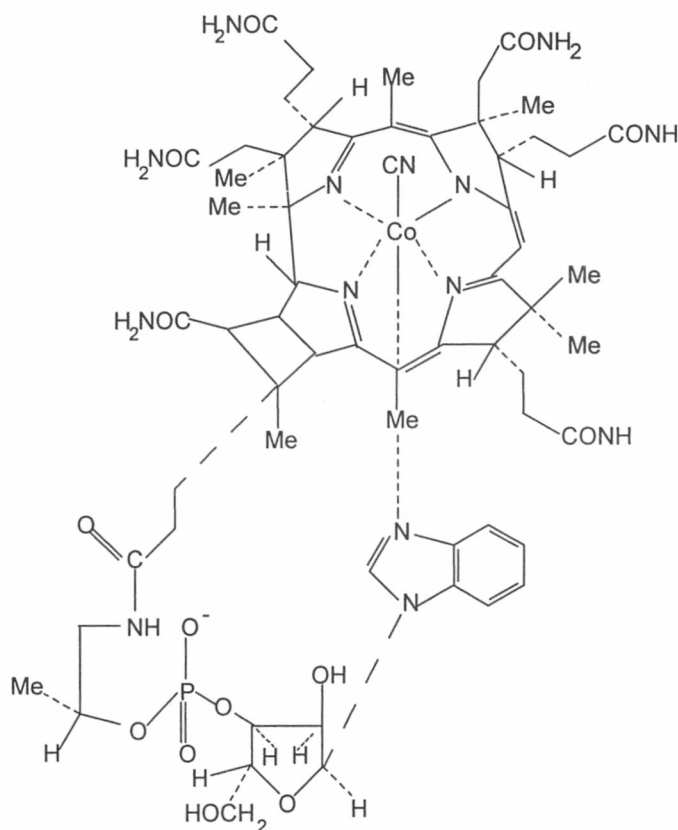
Badane chlorofenole, z wyjątkiem 2-chlorofenolu, są ciałami stałymi w temperaturze pokojowej. Większość z nich oraz wszystkie ich sole są rozpuszczalne w wodzie. Rozpuszczalność stosowanych w pracy chlorofenoli maleje ze wzrostem liczby atomów chloru w cząsteczce. Cząsteczki chlorofenoli, które mają chlor podstawiony w pozycji *orto* wykazują zdolność do tworzenia wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego pomiędzy atomem chloru a atomem wodoru grupy hydroksylowej. Efektem tworzenia tego wiązania mogą być odstępstwa w regułach rządzących adsorpcją chlorofenoli [173,174].

Barwniki

Adsorpcja barwników z roztworów wodnych może stanowić podstawę do oceny przydatności otrzymanych węgli mezoporowatych do ich praktycznego zastosowania. Do badań jako modelowe związki wytypowano czerwień Kongo (CK) i cyjanokobalaminę (witamina B_{12}). Czerwień Kongo jest barwnikiem powszechnie stosowanym w przemyśle tekstylnym do barwienia na kolor czerwony wełny i jedwabiu. Cyjanokobalamina jest natomiast wysokiej klasy farmaceutykiem powszechnie i na dużą skalę produkowanym na drodze procesów fermentacji. Związek ten został wybrany ze względu na różną budowę przestrzenną cząsteczki i łatwość detekcji metodą spektrofotometryczną w świetle widzialnym. Na Rysunkach 5.22 i .23 przedstawiono budowę strukturalną czerwieni Kongo i witaminy B_{12} .

**Rysunek 5.22**

Struktura cząsteczki czerwieni Kongo.

**Rysunek 5.23**Struktura cząsteczki witaminy B₁₂.

W Tabeli 5.13 przedstawiono wybrane właściwości stosowanych związków. Czerwień Kongo jest barwnikiem anionowym. W formie kwasowej w roztworach wodnych przyjmuje barwę fioletową, natomiast forma zasadowa ma barwę intensywnej czerwieni. Witamina B₁₂ jest koloru żółto-pomarańczowego. Cząsteczka witaminy B₁₂ ma większe wymiary w porównaniu z CK. Wymiary witaminy B₁₂ mieszczą się na granicy wielkości szerokich mikroporów, natomiast jeden z wymiarów cząsteczki CK przekracza zakres mikroporów. W porównaniu z witaminą B₁₂ cząsteczka CK jest zdecydowanie bardziej

płaska, co może mieć również duże znaczenie w procesach adsorpcji. Krupa i Cannon [175] stwierdzili, że przy pH 8-10 adsorpcja czerwieni Kongo na węglu aktywnym zachodzi w porach o szerokości 1,4 - 47,5 nm. Jest to zakres odpowiadający dużym mikroporom i mezoporom.

Tabela 5.13Wybrane właściwości czerwieni Kongo i witaminy B₁₂

Właściwości	CR*	Witamina B ₁₂ **
Masa cząsteczkowa	650,73	1355,42
Długość (nm)	2,62	1,835
Szerokość (nm)	0,74	1,412
Grubość (nm)	0,43	1,140
pK _a	anionowy 5,5	neutralny -

* wymiar nie uwzględnia jonu sodu [176]

** [139]

Kwasy huminowe

Badane kwasy huminowe pomimo wspólnego węglowego pochodzenia różnią się znacznie składem chemicznym i udziałem grup funkcyjnych. W Tabeli 5.14 przedstawiono wyniki analizy elementarnej i technicznej stosowanych jako adsorbenty kwasów huminowych. Zgodnie z oczekiwaniem, najniższą zawartością popiołu charakteryzują się kwasy wyekstrahowane ze zdemineralizowanego węgla ze złoża Lubstów (L-KH). Komercyjne kwasy huminowe (A-KH) zawierają znacznie więcej wilgoci i popiołu w porównaniu z kwasami ekstrahowanymi z węgla brunatnego. Również wyniki analizy elementarnej wyraźnie wskazują na zróżnicowanie w budowie kwasów huminowych. Największe różnice obserwujemy w zawartości pierwiastka C i tlenu. Zawartość węgla rośnie w kierunku A-KH > L-KH > S-KH, natomiast zawartość tlenu rośnie w przeciwnym kierunku. Stosunek O/C zmienia się w kierunku A-KH (0,14) < L-KH (0,26) < S-KH (0,40) wskazując tym samym na wzrost charakteru polarnego badanych kwasów.

Tabela 5.14

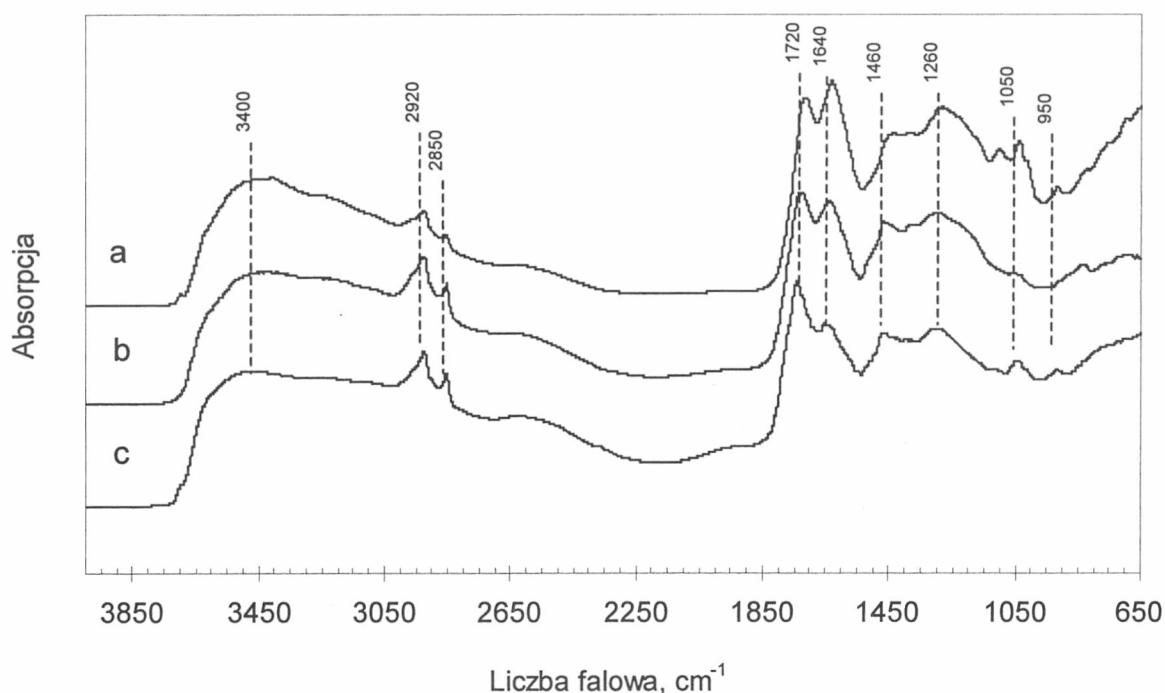
Charakterystyka kwasów huminowych

	A-HA	L-HA	S-HA
Analiza techniczna (% mas.)			
W ^a	17,5	6,6	9,1
A ^d	28,4	1,0	16,7
Analiza elementarna (% mas.)			
C ^{daf}	75,6	67,2	58,8
H ^{daf}	4,6	5,0	3,7
N ^{daf}	5,2	4,3	5,9
S ^d	0,1	0,3	0,5
O ^{daf}	14,5	23,2	31,1

Na *Rysunku 5.24* przedstawiono widma DRIFT kwasów huminowych. Są one podobne w kształcie, ale różnią się intensywnością pasm. Obserwujemy następujące pasma absorpcji:

- szerokie pasmo w zakresie od 3600 do 2800 cm^{-1} pochodzące od drgań rozciągających grupy -OH występujących w połączeniach alkoholowych, fenolowych i karboksylowych,
- w zakresie od 3000 do 2700 cm^{-1} dwa maksima przy 2920 i 2850 cm^{-1} pochodzące od drgań rozciągających -C-H w połączeniach alifatycznych,
- w zakresie od 1720 - 1740 cm^{-1} pasmo odpowiadające drganiom wiązań -C=O występujących w grupach karboksylowych i karbonylowych,
- pasmo przy 1640 cm^{-1} pochodzące od drgań wiązań -C=O w karboksylanach i wiązań -C=C w połączeniach aromatycznych,
- pasmo przy 1460 cm^{-1} występuje pasmo przypisane drganiom zginającym wiązania -C-H w grupie metylowej,
- szerokie pasmo z maksimum przy 1260 cm^{-1} wskazujące na obecność połączeń eterowych,
- wyraźne pasmo od 1050 do 950 cm^{-1} odpowiadające drganiom grup SiO występujące tylko w widmie kwasów A-KH i S-KH, świadczące o obecności krzemianów i kwarcu.

Z doniesień literaturowych wynika, że frakcje kwasów huminowych o dużym ciężarze cząsteczkowym są mniej polarne i posiadają większą ilość grup alifatycznych, podczas gdy frakcje o małym ciężarze cząsteczkowym są bardziej aromatyczne i zawierają więcej grup karboksylowych i fenolowych [153,157,161]. Porównując widma DRIFT badanych kwasów



Rysunek 5.24

Widma DRIFT kwasów huminowych: a) S-KH, b) L-KH, c) A-KH.

możemy stwierdzić, że intensywność pasm przypisanych grupom alifatycznym (2920 cm^{-1} , 2850 cm^{-1} , 1450 cm^{-1}) zwiększa się w kierunku $S\text{-KH} < L\text{-KH} < A\text{-KH}$, wskazując na zwiększający się udział węgla alifatycznego w strukturze badanych kwasów huminowych. W przeciwnym kierunku ($S\text{-KH} > L\text{-KH} > A\text{-KH}$) wzrasta natomiast intensywność pasm absorpcji z maksimum przy 3400 cm^{-1} , 1700 cm^{-1} i 1640 cm^{-1} , które pochodzą od grup funkcyjnych zawierających tlen czyli grup hydroksylowych, karboksylowych i karbonylowych. Można zatem sądzić, że kwasy $S\text{-KH}$ składają się głównie z frakcji o małych ciężarach cząsteczkowych podczas gdy w kwasach $A\text{-KH}$ największy udział mają frakcje cząsteczek kwasów huminowych o dużych ciężarach cząsteczkowych. Różny udział poszczególnych frakcji w składzie w istotny sposób może wpłynąć na przebieg procesów adsorpcji kwasów huminowych.

5.4. Adsorpcja związków organicznych na węglach aktywnych o rozwiniętej strukturze mezoporów.

Podstawowe procesy adsorpcji przeprowadzone w warunkach statycznych miały na celu określenie wpływu struktury porowatej, w szczególności dystrybucji szerokości porów na mechanizm adsorpcji związków organicznych z roztworów wodnych, stąd nie stosowano buforu w celu utrzymania stałej wartości pH.

Procesy adsorpcji witaminy B_{12} prowadzono w zakresie pH 7,9-8,3 natomiast adsorpcja CK przebiegała w zakresie pH 8,7-9,5. W tych zakresach pH obydwie związki występują w postaci jonowej, posiadając ładunek ujemny.

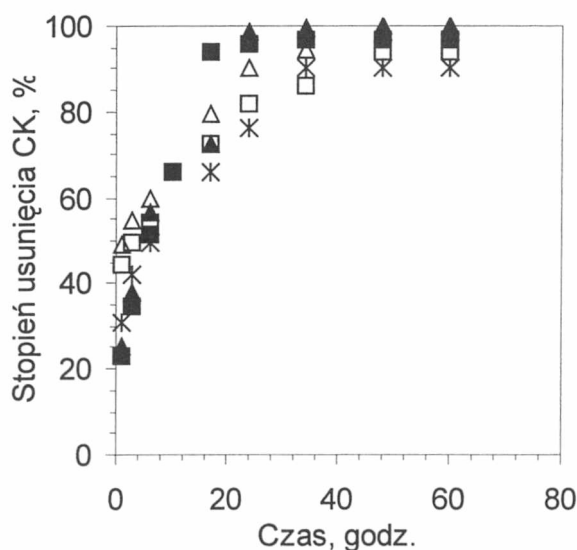
Do badania podstawowych procesów adsorpcji barwników wybrano węgle aktywne KJA/Ti, KJA/S/CaFe, KJA/N/CaFe, SA/S/CaFe, SA/N/CaFe, które charakteryzują się wysokimi wartościami pH_{PZC} , 10,7-12,4. A zatem w warunkach prowadzenia procesów adsorpcji, gdy pH roztworu jest niższe niż pH_{PZC} , powierzchnia adsorbentu posiada ładunek dodatni. Jeżeli powierzchnia jest dodatnio naładowana, a cząsteczka adsorbowana ma ładunek ujemny to pomiędzy nimi występują siły przyciągania. Stąd wniosek, że różnice w mechanizmie procesu adsorpcji będą uwarunkowane głównie różnicami w strukturze porowatej węgla aktywnych.

Do badania wpływu siły jonowej wybrano węgle KJA/Ti i SA/N/CaFe, które posiadają największą i najmniejszą objętość szerokich mezoporów oraz najniższą i najwyższą wartość pH_{PZC} (10,70 vs 12,20) spośród przygotowanych w pierwszej części pracy węgla mezoporowatych.

Procesy adsorpcji kwasów huminowych przeprowadzono na węglach SA/N/CaFe_{dem} i SA/N/CaFe. Badania obejmowały kinetykę adsorpcji, interpretację nadmiarowych izoterm adsorpcji i poznanie wpływu pH roztworu na adsorpcję kwasów huminowych wyekstrahowanych z węgla brunatnych.

5.4.1. Adsorpcja czerwieni Kongo

Na *Rysunku 5.25* przedstawiono zależność stopnia usunięcia CK w procesie adsorpcji w funkcji czasu. Stopień usunięcia CK po osiągnięciu stanu równowagi dla węgla KJA/Ti wynosi 90 %, około 95 % dla węgla SA/S/CaFe i KJA/S/CaFe, a blisko 100 % dla węgla SA/N/CaFe i KJA/N/CaFe. Stwierdzono, że efektywność węgla aktywnego rośnie ze wzrostem udziału mezoporów o szerokości 10-50 nm w objętości całkowitej porów. Czas osiągania stanu równowagi dla węgla SA/N/CaFe i KJA/N/CaFe wynosi 30 h, a dla SA/S/CaFe, KJA/S/CaFe i KJA/Ti jest dłuższy, 48 h.



Rysunek 5.25

Wpływ czasu adsorpcji na stopień usunięcia czerwieni Kongo w procesie adsorpcji na węglach aktywnych: ▲, SA/N/CaFe; △, SA/S/CaFe; ■, KJA/N/CaFe; □, KJA/S/CaFe; *, KJA/Ti.

Kinetykę adsorpcji zinterpretowano w oparciu o cztery podstawowe modele kinetyki. Są to pseudo równanie kinetyczne pierwszego rzędu nazywane również równaniem Lagergrena, równanie kinetyczne drugiego rzędu, równanie Elovicha i model dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej. Obliczone dla pierwszych trzech równań parametry przedstawiono w *Tabeli 5.15*. Z doniesień literaturowych wynika, że równanie kinetyczne pierwszego rzędu dobrze opisuje adsorpcję CK na celulozowych odpadach skórki pomarańczy [139] i czerwonym mule [135], natomiast równanie drugiego rzędu na węglach aktywnych [18]. Porównanie współczynników korelacji wyznaczonych w niniejszej pracy (*Tabela 5.15*) wskazuje, że równanie kinetyczne drugiego rzędu lepiej opisuje adsorpcję CK na węglach mezoporowatych niż równanie pierwszego rzędu.

Współczynniki korelacji wyznaczone dla równania Elovicha są niskie, mieszczą się w przedziale 0,926 - 0,963 co świadczy o tym, że chemisorpcja nie kontroluje procesu adsorpcji CK.

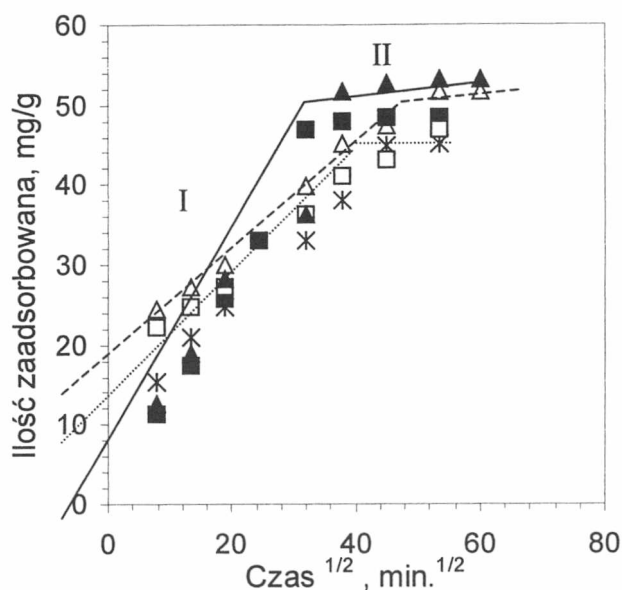
Tabela 5.15

Obliczone parametry równań kinetycznych pierwszego i drugiego rzędu oraz równania Elovicha dla procesu adsorpcji czerwieni Kongo

Adsorbent	Równanie pierwszego rzędu				Równanie drugiego rzędu			Równanie Elovicha		
	$q_{r\exp}$ (mg/g)	q_{rw} (mg/g)	k_1 (1/min)	R^2	q_{rw} (mg/g)	k_2 (g/mg min)	R^2	b (mg/g)	a	R^2
KJA/Ti	45	44	0,002	0,915	49	$7,0 \cdot 10^{-5}$	0,985	0,125	0,680	0,963
KJA/S/CaFe	47	27	0,001	0,982	48	$9,5 \cdot 10^{-5}$	0,991	0,135	1,564	0,934
KJA/N/CaFe	48	52	0,003	0,969	55	$5,8 \cdot 10^{-5}$	0,990	0,095	0,441	0,926
SA/S/CaFe	52	29	0,001	0,982	52	$8,6 \cdot 10^{-5}$	0,991	0,123	1,722	0,934
SA/N/CaFe	53	52	0,002	0,954	60	$4,4 \cdot 10^{-5}$	0,980	0,081	0,447	0,937

W celu poznania mechanizmu kontrolującego szybkość adsorpcji wykorzystano model dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej. Wykres przedstawiający model dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej może stanowić krzywą z kilkoma zakresami liniowości. Taka „wieloliniowość” świadczy o tym, iż więcej niż jeden proces decyduje o szybkości adsorpcji. Transport cząsteczek z fazy objętościowej do miejsc adsorpcji może być kontrolowany przez dyfuzję w filmie granicznym lub dyfuzję wewnątrzcząsteczkową, ewentualnie obydwie te zjawiska będą wpływały na transport cząsteczek, ale czynnikiem kontrolującym szybkość będzie ten najwolniej zachodzący.

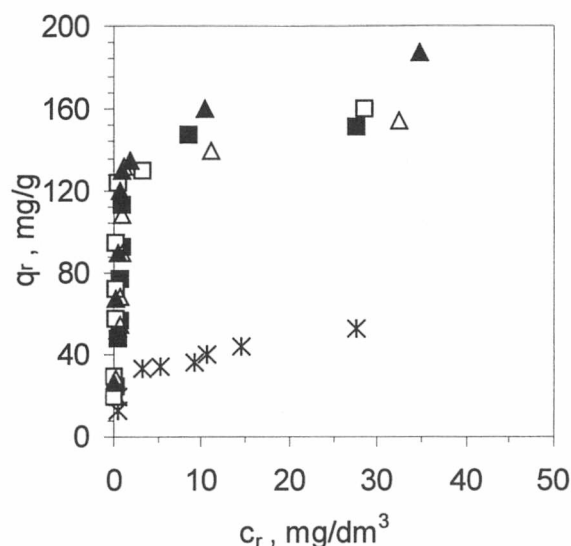
Wykresy opisujące model dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej dla adsorpcji CK na węglach przedstawiono na *Rysunku 5.26*. Zaobserwowano duże podobieństwo w przebiegu adsorpcji CK na SA/N/CaFe i KJA/N/CaFe oraz SA/S/CaFe i KJA/S/CaFe. Ma to prawdopodobnie związek ze zbliżoną dystrybucją objętości mezoporów w węglach aktywnych otrzymanych z węgla utlenionych i sulfonowanych. Według Kumar i innych [106] oraz Neveskaia i innych [114] dyfuzja wewnątrzcząsteczkowa jest czynnikiem limitującym szybkość adsorpcji, gdy układ adsorpcyjny charakteryzuje się wysokimi stężeniami adsorbentu, dobrym mieszaniem, dużymi wymiarami cząsteczek adsorbowanych oraz niskim powinowactwem adsorbentu do adsorbentu. Jeżeli linia wykresu dyfuzji nie przecina początku układu współrzędnych, należy sądzić, że jednym z czynników kontrolujących proces adsorpcji jest dyfuzja na granicy faz [110]. Krzywe opisujące model dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej CK na badanych węglach składają się z dwóch odcinków. Ponieważ pierwsze liniowe odcinki (I) nie przechodzą przez początek układu współrzędnych można wnioskować, że dyfuzja na granicy faz (dyfuzja w filmie) kontroluje szybkość adsorpcji w początkowym etapie. Pierwszy liniowy odcinek wykresu odnosi się do adsorpcji w makroporach i szerokich mezoporach. Natomiast drugi odcinek (II), który jest prawie równoległy do osi X, opisuje adsorpcję w wąskich mezoporach. Oznacza to, że dyfuzja cząsteczek w tych mezoporach zachodzi najwolniej, jest więc czynnikiem limitującym szybkość adsorpcji. Ponadto należy podkreślić, że kąt nachylenia drugiego odcinka jest podobny dla wszystkich wykresów dowodząc, że szybkość dyfuzji CK w małych mezoporach jest porównywalna dla wszystkich badanych węgli. Wyraźne są natomiast różnice w

**Rysunek 5.26**

Model dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej dla adsorpcji CK. ▲, SA/N/CaFe; △, SA/S/CaFe; ■, KJA/N/CaFe; □, KJA/S/CaFe; *, KJA/Ti.

szybkości dyfuzji cząsteczek w dużych porach, o czym świadczą różnice w kątach nachylenia pierwszego odcinka. Największy kąt nachylenia obserwuje się w przypadku adsorpcji CK na węglach aktywnych otrzymanych z dotowanych węgli utlenionych. Węgły te posiadają największy udział mezoporów o szerokości 10-50 nm. Dla węgli KJA/S/CaFe, SA/S/CaFe i KJA/Ti kąty nachylenia pierwszych odcinków są zbliżone i zdecydowanie mniejsze sugerując, że dyfuzja cząsteczek w makroporach i szerokich mezoporach tych węgli zachodzi wolniej. Jest to prawdopodobnie związane z mniejszą objętością tych porów w węglach SA/S/CaFe i KJA/S/CaFe w porównaniu do węgli SA/N/CaFe i KJA/N/CaFe. Podsumowując, możemy stwierdzić, że dyfuzja w filmie granicznym oraz dyfuzja w makroporach i dużych mezoporach są czynnikami wpływającymi na kinetykę adsorpcji CK, ale czynnikiem limitującym szybkość procesu adsorpcji na mezoporowatych węglach aktywnych jest dyfuzja w małych mezoporach.

Nadmiarowe izoterm adsorpcji CK przedstawione na *Rysunku 5.27* wskazują na podobny przebieg procesu adsorpcji dla badanych węgli aktywnych. Obserwuje się bardzo szybki wzrost adsorpcji przy niskich stężeniach równowagowych, a następnie osiągnięcie stanu wysycenia przy wyższych stężeniach. Izoterm takiego kształtu są typu Langmuira, któremu odpowiada płaskie ułożenie cząsteczek adsorbentu i adsorpcja monowarstwowa. Nadmiarowe izoterm adsorpcji zinterpretowano w oparciu o równanie Langmuira i Freundlicha. Wyznaczone dla tych równań parametry zamieszczono w *Tabeli 5.16*. Z przeprowadzonych badań wynika, że proces adsorpcji CK na mezoporowatych węglach aktywnych lepiej opisuje równanie Langmuira niż Freundlicha. Współczynnik korelacji jest bliski 1 dla produktów aktywacji z węgli dotowanych związkami Ca i Fe i tylko dla węgla KJA/Ti jest niski, 0,958. Wyznaczona na podstawie równania Langmuira pojemność

**Rysunek 5.27**

Równowagowe izotermy adsorpcji CK. ▲, SA/N/CaFe; △, SA/S/CaFe; ■, KJA/N/CaFe; □, KJA/S/CaFe; *, KJA/Ti.

sorpcyjna (q_m) węgla jest bardzo wysoka w porównaniu z doniesieniami literaturowymi. Namasivayam i inni [18,138] otrzymali maksymalną pojemność sorpcyjną na poziomie kilku mg/g CK dla węgla aktywnego z włókien kokosowych. Większą adsorpcję uzyskano stosując jako adsorbenty celulozowe odpady skórek pomarańczy [134]. W prezentowanej pracy najmniejszą pojemnością sorpcyjną odznaczał się węgiel KJA/Ti, ale wartość ta jest znacznie większa od wartości odnotowanych w dostępnej literaturze i wynosi 52 mg/g. Ponad trzykrotnie większą pojemność sorpcyjną w porównaniu do węgla KJA/Ti wykazały węgle aktywne otrzymane na drodze aktywacji węgla dotowanych Ca i Fe. Wyznaczona na podstawie równania Langmuira pojemność sorpcyjna rośnie w kierunku KJA/Ti < KJA/S/CaFe < SA/S/CaFe < SA/N/CaFe < KJA/N/CaFe. Taka kolejność odpowiada wzrostowi udziału objętości mezoporów w objętości całkowitej porów węgla aktywnego.

Tabela 5.15

Wyznaczone na podstawie wykresów stałe równań izoterm.

Adsorbent	Izoterma Langmuira			Izoterma Freundlicha		
	q_m (mg/g)	b (dm ³ /g)	R^2	K_f (mg ¹⁻ⁿ dm ³ⁿ /g)	n	R^2
KJA/Ti	52	2,08	0,958	73	0,255	0,955
KJA/S/CaFe	159	0,84	0,998	94	0,769	0,914
KJA/N/CaFe	161	0,27	0,999	150	0,738	0,993
SA/S/CaFe	160	0,90	0,997	100	0,121	0,956
SA/N/CaFe	189	0,58	0,996	111	0,182	0,880

Wpływ siły jonowej na adsorpcję czerwieni Kongo

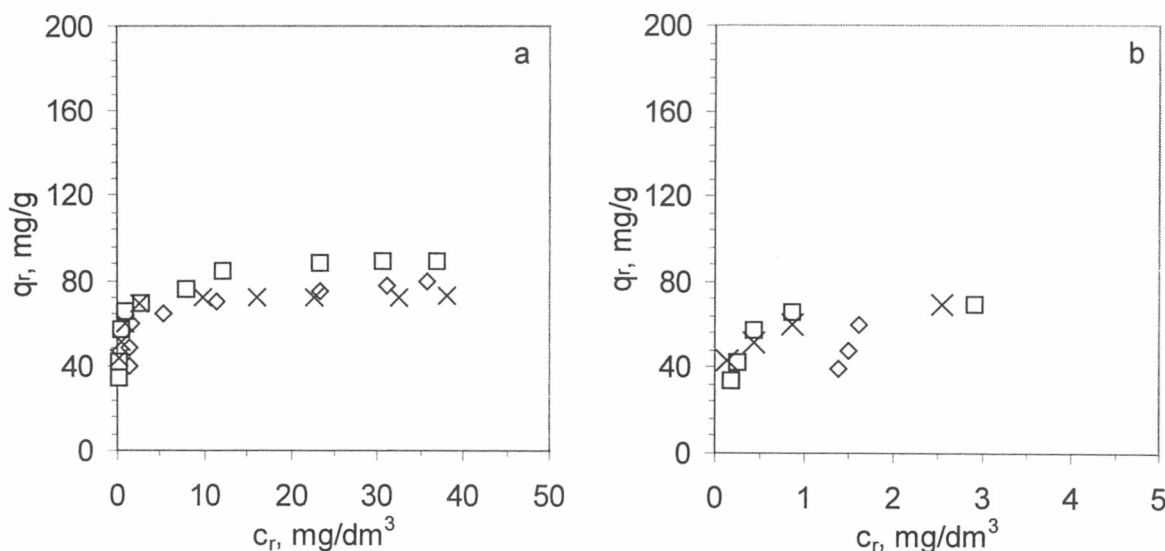
Ponieważ cząsteczki czerwieni Kongo w warunkach stosowanych w pracy występowały w roztworze w formie jonowej, zbadano również wpływ oddziaływań

elektrostatycznych na proces adsorpcji. W tym celu procesy adsorpcji CK prowadzono przy różnych siłach jonowych roztworu.

Na *Rysunkach 5.28 i 5.29* przedstawiono wpływ różnych stężeń NaCl na przebieg procesu adsorpcji czerwieni Kongo, odpowiednio na węglach KJA/Ti i SA/N/CaFe. Stwierdzono, że dodatek NaCl inaczej wpływa na adsorpcję na węglu SA/N/CaFe i inaczej w przypadku KJA/Ti. Ma to najprawdopodobniej związek z zarówno różnymi wartościami pH_{PZC} stosowanych węgli jak i różnicą w dystrybucji objętości porów. Procesy adsorpcji dla różnych sił jonowych prowadzono przy pH roztworu około 10. W tych warunkach powierzchnia węgla KJA/Ti posiada bardzo słaby ładunek dodatni, podczas gdy powierzchnia węgla SA/N/CaFe jest naładowana dodatnio. W obydwóch przypadkach pomiędzy adsorbatem a adsorbentem będą zatem występowały siły przyciągania, ale o różnej mocy.

Wiadomo, że wielkość adsorpcji zależy nie tylko od objętości porów dostępnych dla cząsteczek adsorbowanych, ale i innych czynników, ze względu na występowanie oddziaływań elektrostatycznych. Dodanie do roztworu soli powoduje ekranowanie istniejących oddziaływań elektrostatycznych wpływając na mechanizm adsorpcji. Jeżeli pomiędzy cząsteczką adsorbowaną i powierzchnią adsorbentu występują siły przyciągania to zwiększenie stężenia soli zmniejsza adsorpcję. Jeżeli natomiast adsorbent i adsorbat posiadają ładunek tego samego znaku i w procesie adsorpcji dominują oddziaływania nieelektrostatyczne, to zwiększenie siły jonowej zwiększy adsorpcję na skutek zredukowania bocznych oddziaływań odpychania pomiędzy już zaadsorbowanymi cząsteczkami [177,178].

Na *Rysunku 5.28a* przedstawiającym izotermy adsorpcji CK na KJA/Ti obserwuje się niewielki wzrost adsorpcji w całym zakresie stężeń równowagowych, gdy stosowano 0,01 M NaCl. Dla większej siły jonowej roztworu (0,1 M NaCl) stwierdzono spadek adsorpcji w zakresie niskich stężeń i bardzo niewielki wzrost adsorpcji przy wyższych stężeniach równowagowych, *Rysunek 5.28b*. Taki przebieg adsorpcji można wytłumaczyć

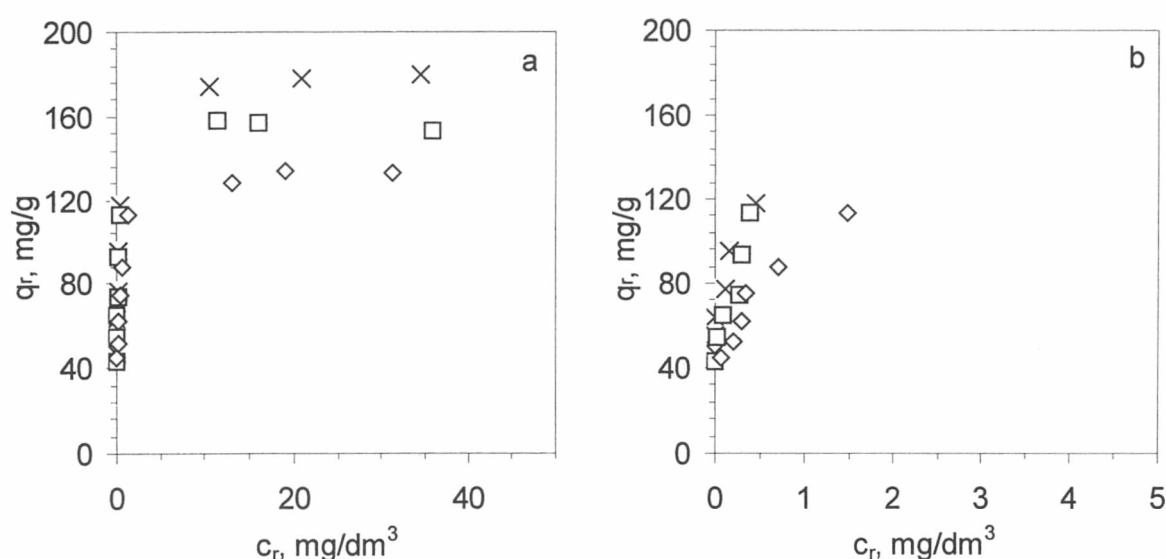


Rysunek 5.28

Wpływ siły jonowej roztworu na przebieg adsorpcji CK na węglu KJA/Ti; a) cały zakres stężeń; b) zakres niskich stężeń równowagowych, ×, bez dodatku elektrolitu; □, 0,01 M NaCl; ◇, 0,1 M NaCl.

ekranowaniem sił odpychania pomiędzy zaadsorbowanymi cząsteczkami CK a cząsteczkami tego adsorbentu w roztworze. Niewielki dodatek soli (0,01 M NaCl) przyczynił się tylko do ekranowania sił odpychania pomiędzy adsorbującymi się cząsteczkami, efektem czego jest wzrost ilości substancji zaadsorbowanej. Przy niskich stężeniach równowagowych, przy których największy wpływ na adsorpcję mogą mieć oddziaływania pomiędzy powierzchnią adsorbentu a cząsteczkami adsorbentu, nie zaobserwowano żadnej zmiany w przebiegu adsorpcji przy niewielkim zwiększeniu siły jonowej. To wskazuje, że słabe siły przyciągania, jakie mogą występować pomiędzy CK a powierzchnią węgla KJA/Ti, mają nieznaczny wpływ na adsorpcję, a wynika to z faktu, że w tym przypadku o adsorpcji decydują głównie oddziaływania nielektrostatyczne, zdeterminowane dostępnością porów o odpowiedniej szerokości. Odmienny jest mechanizm adsorpcji, gdy zastosowano większe stężenie soli. W takich warunkach zarówno słabe siły przyciągania pomiędzy powierzchnią adsorbentu a adsorbentem jak i siły odpychania pomiędzy cząsteczkami zaadsorbowanymi a cząsteczkami w roztworze zostają znacznie zredukowane. Z tego powodu adsorpcja maleje w zakresie niskich stężeń równowagowych, a nieznacznie rośnie dla wyższych stężeń, gdy zanikają siły odpychania pomiędzy adsorbującymi się cząsteczkami.

Na *Rysunku 5.29* przedstawiono izotermy adsorpcji CK na węglu aktywnym SA/N/CaFe z roztworów o różnej sile jonowej. Stwierdzono, że wzrost siły jonowej powoduje spadek adsorpcji w całym zakresie stężeń równowagowych. Ponieważ węgiel SA/N/CaFe charakteryzuje się dużą objętością szerokich mezoporów, znacznie ułatwiających transport cząsteczek do miejsc adsorpcji, nie obserwowano wzrostu adsorpcji wynikającej z ekranowania sił odpychania pomiędzy cząsteczkami zaadsorbowanymi i adsorbującymi się.



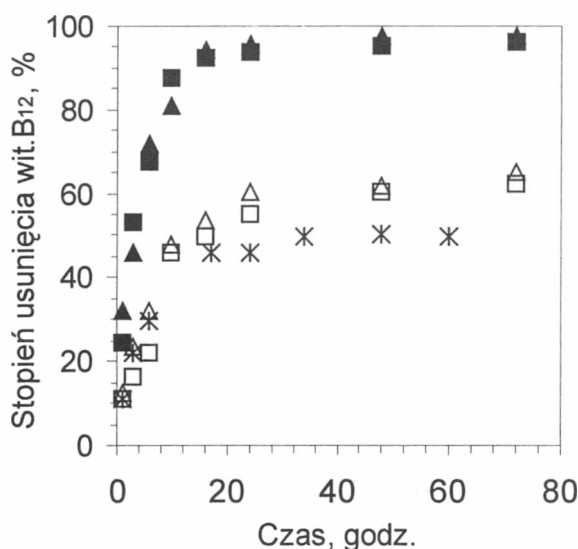
Rysunek 5.29

Wpływ siły jonowej roztworu na przebieg adsorpcji CK na węglu SA/N/CaFe; a) cały zakres stężeń; b) zakres niskich stężeń równowagowych, x, bez dodatku elektrolitu; □, 0,01 M NaCl; ◇, 0,1 M NaCl.

Pomiędzy powierzchnią adsorbentu a adsorbentem występują znaczne siły przyciągania, które są ekranowane, co prowadzi do spadku adsorpcji. Należy jednak zwrócić uwagę, że pomimo spadku adsorpcji w wyniku wzrostu siły jonowej roztworu ilość CK zaadsorbowana na węglu SA/N/CaFe jest wyraźnie większa od ilości CK zaadsorbowanej na węglu KJA/Ti. A zatem, chociaż wpływu obecności sił elektrostatycznych na adsorpcję nie można pominąć, to wydaje się, że oddziaływania nieelektrostatyczne mają większy udział w adsorpcji badanych związków na węglu aktywnym.

5.4.2. Adsorpcja cyjanokobalaminy

Na *Rysunku 5.30* przedstawiono stopień usunięcia cyjanokobalaminy (witaminy B₁₂) w zależności od czasu. Stosując węgle aktywne z węgli utlenionych i dotowanych związkami Ca i Fe uzyskano prawie całkowite usunięcie witaminy B₁₂ z roztworu wodnego. Czas osiągnięcia stanu równowagi wynosił 17 h. Znacznie mniejszy stopień usunięcia po osiągnięciu stanu równowagi (22 h), około 62 %, obserwowano dla węgli aktywnych z węgli sulfonowanych i dotowanych Ca i Fe. Najmniej skutecznym w usuwaniu z roztworu witaminy B₁₂ jest węgiel aktywny o najslabiej rozwiniętej strukturze mezoporów (KJA/Ti). Na podstawie analizy tekstury porowatej stosowanych węgli aktywnych stwierdzono, że stopień usunięcia witaminy B₁₂ rośnie ze wzrostem objętości mezoporów o szerokości porów 10-50 nm.



Rysunek 5.30

Wpływ czasu adsorpcji na stopień usunięcia witaminy B₁₂ w procesie adsorpcji na węglach aktywnych: ▲, SA/N/CaFe; △, SA/S/CaFe; ■, KJA/N/CaFe; □, KJA/S/CaFe; *, KJA/Ti.

Kinetykę adsorpcji witaminy B₁₂ podobnie jak dla adsorpcji czerwieni Kongo, próbowano opisać równaniami kinetycznymi pierwszego i drugiego rzędu, równaniem Elovicha i modelem dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej. Wyznaczone dla pierwszych trzech równań parametry przedstawiono w *Tabeli 5.17*. Na podstawie współczynników korelacji

możemy stwierdzić, które z tych równań najlepiej opisuje kinetykę adsorpcji witaminy B₁₂.

W badaniach adsorpcji barwników z roztworów wodnych najczęściej porównuje się ze sobą równania kinetyczne pierwszego i drugiego rzędu. Dla układu witamina B₁₂-węgiel aktywny współczynnik dopasowania dla równania pierwszego rzędu jest niski, wynosi od 0,708 do 0,949. Co więcej, ilość witaminy B₁₂ zaadsorbowanej w stanie równowagi wyznaczona na podstawie tego równania znacznie odbiega od ilości eksperymentalnie wyznaczonej. Natomiast dla równania kinetycznego drugiego rzędu otrzymano współczynnik korelacji bliski 1. Również określona na podstawie tego równania równowagowa ilość zaadsorbowanej substancji jest porównywalna z ilością wyznaczoną eksperymentalnie. To dowodzi, że równanie kinetyczne drugiego rzędu lepiej opisuje proces adsorpcji witaminy B₁₂ na mezoporowatych węglach aktywnych.

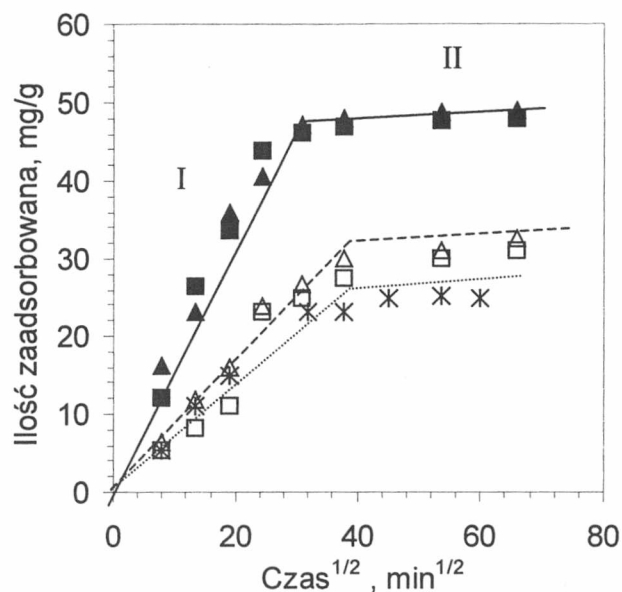
Podobnie jak w przypadku stosowanej w tej pracy adsorpcji czerwieni Kongo chemisorpcja nie kontroluje procesu adsorpcji witaminy B₁₂. Współczynnik dopasowania dla równanie Elovicha jest niski, 0,875 - 0,960.

Tabela 5.17

Obliczone dla witaminy B₁₂ parametry równań kinetycznych pierwszego i drugiego rzędu oraz równania Elovicha.

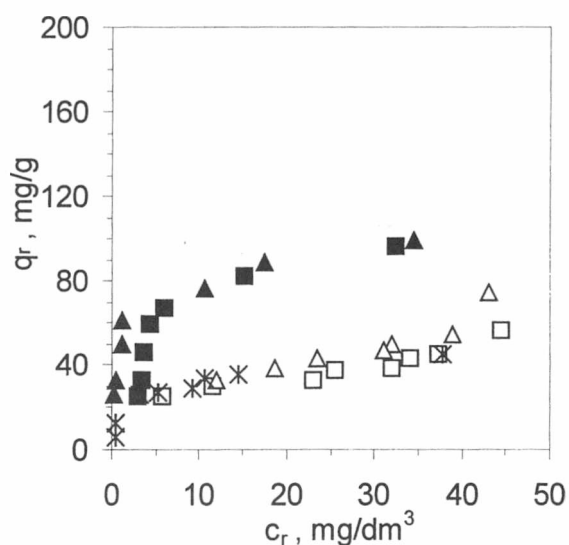
Adsorbent	Równanie pierwszego rzędu				Równanie drugiego rzędu			Równanie Elovicha		
	$q_{r\exp}$ (mg/g)	q_{rw} (mg/g)	k_1 (1/min)	R^2	q_{rw} (mg/g)	k_2 (g/mg min)	R^2	b (mg/g)	a	R^2
KJA/Ti	25	36	0,009	0,708	27	$1,5 \cdot 10^{-4}$	0,998	0,194	0,010	0,960
KJA/S/CaFe	31	33	0,101	0,945	35	$6,2 \cdot 10^{-5}$	0,989	0,149	0,003	0,916
KJA/N/CaFe	48	19	0,094	0,938	50	$1,5 \cdot 10^{-5}$	0,999	0,117	0,015	0,901
SA/S/CaFe	33	21	0,063	0,949	35	$9,0 \cdot 10^{-5}$	0,998	0,149	0,006	0,954
SA/N/CaFe	49	17	0,071	0,864	51	$1,4 \cdot 10^{-5}$	0,999	0,118	0,017	0,875

Na *Rysunku 5.31* przedstawiono wykresy opisujące zależność ilości zaadsorbowanej witaminy B₁₂ w funkcji $t^{1/2}$. Jak widać żaden z wykresów nie stanowi jednej linii prostej. Dla wszystkich badanych węgli aktywnych wyróżnia się dwa odcinki świadczące o obecności dwóch obszarów różniących się szybkością adsorpcji witaminy B₁₂. Dyfuzja na granicy faz nie jest czynnikiem kontrolującym proces adsorpcji witaminy B₁₂, ponieważ pierwszy odcinek wykresu przechodzi przez początek układu współrzędnych (0,0). Drugi odcinek o bardzo małym kącie nachylenia do osi OX świadczy o tym, że czynnikiem limitującym szybkość adsorpcji jest dyfuzja cząsteczek w małych mezoporach. Kąt nachylenia pierwszego odcinka wzrasta w kierunku KJA/Ti < KJA/S/CaFe, SA/S/CaFe < KJA/N/CaFe, SA/N/CaFe odzwierciedlając rosnącą szybkość transportu cząsteczek, co wiąże się ze wzrostem udziału szerokich mezoporów w całkowitej objętości porów w węglu aktywnym.

**Rysunek 5.31**

Model dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej dla adsorpcji witaminy B₁₂. ▲, SA/N/CaFe; △, SA/S/CaFe; ■, KJA/N/CaFe; □, KJA/S/CaFe; *, KJA/Ti.

Nadmiarowe izotermy adsorpcji witaminy B₁₂ przedstawiono na *Rysunku 5.32*. Wszystkie izotermy mają podobny przebieg. Ich cechą jest szybki wzrost ilości zaadsorbowanej przy niskich stężeniach równowagowych, a następnie osiąganie stanu wysycenia przy wyższych stężeniach. Taki kształt izoterm zaliczany jest do izoterm typu Langmuira według klasyfikacji Gilesa [6,90]. Do opisanie nadmiarowych izoterm adsorpcji zastosowano model Langmuira i Freundlicha. Stałe wyznaczone dla tych równań przedstawiono w *Tabeli 5.18*. Z porównania współczynników korelacji dla obydwóch równań

**Rysunek 5.32**

Nadmiarowe izotermy adsorpcji witaminy B₁₂ na węglach aktywnych: ▲, SA/N/CaFe; △, SA/S/CaFe; ■, KJA/N/CaFe; □, KJA/S/CaFe; *, KJA/Ti.

Tabela 5.18

Wyznaczone na podstawie wykresów stałe równań izoterm Langmuira i Freundlicha.

Adsorbent	Izoterma Langmuira			Izoterma Freundlicha		
	q_m (mg/g)	b (dm ³ /g)	R^2	K_f (mg ¹⁻ⁿ dm ³ⁿ /g)	n	R^2
KJA/Ti	48	3,83	0,984	16	0,299	0,971
KJA/S/CaFe	51	8,31	0,947	15	0,419	0,913
KJA/N/CaFe	119	7,30	0,947	36	0,286	0,843
SA/S/CaFe	78	8,66	0,983	10	0,443	0,992
SA/N/CaFe	100	7,44	0,988	43	0,254	0,903

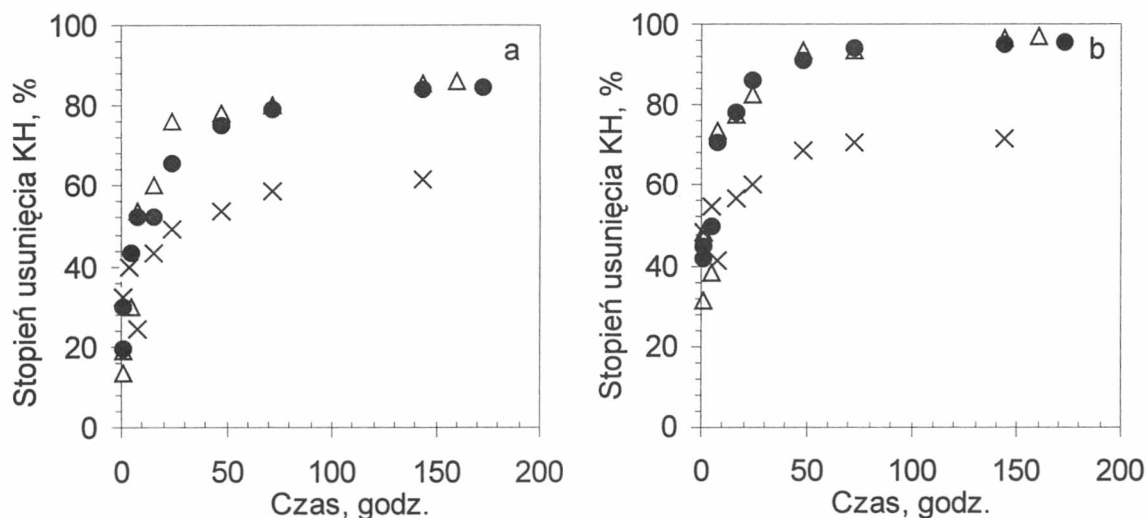
wynika, że równanie Langmuira lepiej niż równanie Freundlicha opisuje proces adsorpcji witaminy B₁₂ na mezoporowatych węglach aktywnych. Obliczona na podstawie równania Langmuira pojemność sorpcyjna rośnie w kierunku KJA/Ti < KJA/S/CaFe < SA/S/CaFe < SA/N/CaFe < KJA/N/CaFe, w tym samym co objętość mezoporów. Ilość zaadsorbowanej witaminy B₁₂ rośnie z 48 mg dla KJA/Ti do 119 mg/g dla KJA/N/CaFe. W dotychczasowych doniesieniach literaturowych nie odnotowano tak dużych pojemności sorpcyjnych adsorbentów. W pracy Tamai i inni [35] zaadsorbowano 65 - 70 mg/g witaminy B₁₂ na mezoporowatych węglach aktywnych przygotowanych z prekursorów impregnowanych związkami metaloorganicznymi oraz odpowiednio 48 i 6 mg/g na komercyjnych węglach aktywnych F400 i Kimco. Zdolność sorpcyjna węgli aktywnych otrzymanych z węgla utlenianych kwasem azotowym i dotowanych związkami Ca i Fe jest znacznie wyższa, co świadczy o dużej przydatności otrzymanych węgli do usuwania z roztworów wodnych zanieczyszczeń organicznych o wielkości cząsteczek około 2 nm.

5.4.3. Adsorpcja kwasów huminowych

Procesy adsorpcji kwasów huminowych prowadzono stosując jako adsorbenty węgle aktywne SA/N/CaFe i SA/N/CaFe_{dem}. Badania obejmowały kinetykę adsorpcji, interpretację nadmiarowych izoterm adsorpcji i badania wpływu pH roztworu na adsorpcję kwasów huminowych wyekstrahowanych z węgla brunatnych.

Na Rysunku 5.33 przedstawiono wpływ czasu adsorpcji na stopień usunięcia kwasów huminowych na węglach aktywnych. Dla węgla SA/N/CaFe stopień usunięcia kwasów huminowych wyekstrahowanych z węgla brunatnych jest podobny i wynosi około 85%. Znacznie słabiej adsorbowane są komercyjne kwasy huminowe A-KH, 61%. W procesie adsorpcji na węglu aktywnym zdemineralizowanym SA/N/CaFe_{dem} stopień usunięcia kwasów S-KH i L-KH jest bardzo zbliżony i wynosi prawie 100%, podczas gdy dla A-KH około 70%. Różnica w stopniu usunięcia kwasów huminowych na węglach SA/N/CaFe i SA/N/CaFe_{dem} wynosi około 12% i odpowiada to różnicy objętości mezoporów (11%) w badanych węglach mezoporowatych.

Czas osiągnięcia stanu równowagi dla węgla SA/N/CaFe_{dem} jest dwukrotnie krótszy (70 h) w porównaniu z SA/N/CaFe (140 h). Jest to prawdopodobnie związane z różnicą w budowie kapilarnej tych węgli. Z Tabeli 5.7 wynika, że węgiel SA/N/CaFe_{dem} charakteryzuje



Rysunek 5.33

Wpływ czasu adsorpcji na stopień usunięcia kwasów huminowych: a) SA/N/CaFe; b) SA/N/CaFe_{dem}; Δ, S-KH; ●, L-KH; ×, A-KH.

się większą objętością mezoporów o szerokości 10-50 nm w porównaniu z SA/N/CaFe. Duży udział szerszych porów w teksturze porowatej węgla ułatwia transport cząsteczek, efektem tego jest krótszy czas potrzebny do osiągnięcia stanu równowagi. W środowisku alkalicznym, w jakim prowadzone były procesy adsorpcji kwasów huminowych, wielkość cząsteczek kwasów huminowych mieści się w zakresie 1,3-4 nm [163]. Największą energię adsorpcji względem kwasów huminowych będą posiadały pory o szerokościach zbliżonych do wymiarów ich cząsteczek. Można zatem wnioskować, że pory o szerokości 10-50 nm pełnią głównie rolę arterii transportowych w procesie adsorpcji kwasów huminowych

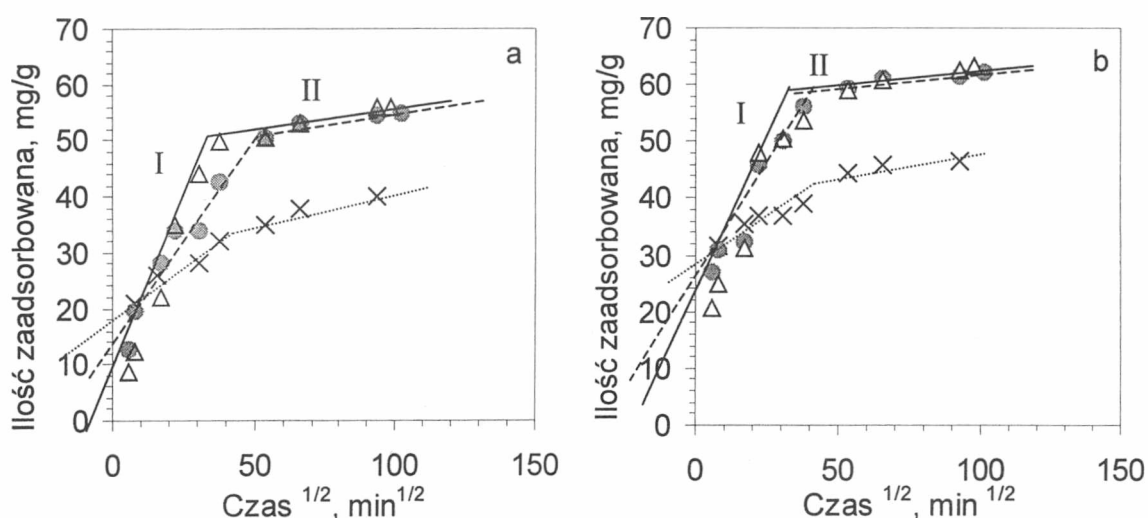
W Tabeli 5.19 przedstawiono wyznaczone parametry równań dla różnych modeli kinetyki adsorpcji. Współczynniki dopasowania dla równania kinetycznego pierwszego rzędu oraz równania Elovicha są niskie i nie przekraczają wartości 0,98, podczas gdy współczynniki dopasowania dla równania kinetycznego drugiego rzędu są bliskie jedności. Również wyznaczona na podstawie równania kinetycznego drugiego rzędu wartość pojemności równowagowej jest zgodna z wyznaczoną eksperymentalnie ilością zaadsorbowanych kwasów huminowych. Badania adsorpcji kwasów huminowych prowadzone były w warunkach dobrego mieszania, przy stosunkowo wysokich stężeniach adsorbatów. Cząsteczki kwasów huminowych mają duże wymiary, można zatem sądzić że, podobnie jak miało to miejsce w przypadku adsorpcji barwników, dyfuzja wewnątrzcząsteczkowa będzie czynnikiem limitującym proces adsorpcji. Na Rysunkach 5.34a i 5.34b przedstawiono zależność ilości zaadsorbowanych kwasów huminowych w funkcji czasu, odpowiednio na węglu aktywnym SA/N/CaFe i SA/N/CaFe_{dem}. Wykres tej

Tabela 5.19

Wyznaczone dla adsorpcji kwasów huminowych parametry równań kinetycznych pierwszego i drugiego rzędu oraz równania Elovicha.

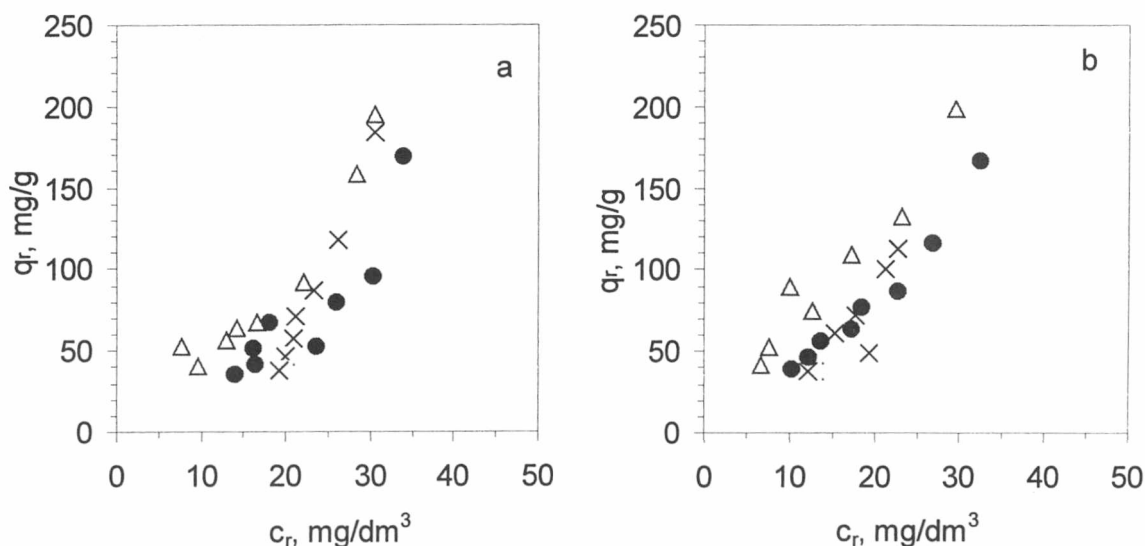
Adsorbent	Równanie kinetyczne pierwszego rzędu				Równanie kinetyczne drugiego rzędu			Równanie Elovicha		
	$q_{r\text{exp}}$ (mg/g)	q_{rw} (mg/g)	k_1 (1/min)	R^2	q_{rw} (mg/g)	k_2 (g/mg min)	R^2	b (mg/g)	a	R^2
SA/N/CaFe										
S-HA	56	33,5	$6 \cdot 10^{-4}$	0,963	57	$5,7 \cdot 10^{-5}$	0,999	0,112	0,009	0,949
L-HA	55	29,7	$5 \cdot 10^{-4}$	0,978	56	$5,6 \cdot 10^{-5}$	0,998	0,132	0,023	0,973
A-HA	40	19,4	$4 \cdot 10^{-4}$	0,974	41	$6,3 \cdot 10^{-5}$	0,994	0,258	0,781	0,959
SA/N/CaFe _{dem}										
S-HA	63	25,1	$4 \cdot 10^{-4}$	0,950	64	$7,9 \cdot 10^{-5}$	0,999	0,126	0,056	0,948
L-HA	62	21,9	$5 \cdot 10^{-4}$	0,914	63	$9,8 \cdot 10^{-5}$	0,999	0,149	0,235	0,925
A-HA	47	15,3	$5 \cdot 10^{-4}$	0,951	48	$9,8 \cdot 10^{-5}$	0,998	0,303	47,71	0,930

zależności składa się z dwóch odcinków. Dla każdego badanego układu adsorpcyjnego pierwszy odcinek nie przecina układu współrzędnych w jego początku, a zatem mechanizm adsorpcji kwasów huminowych na węglach mezoporowatych zależy zarówno od dyfuzji na granicy faz jak i dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej. Pierwszy odcinek opisuje dyfuzję cząsteczek kwasów huminowych w makroporach i dużych mezoporach, a drugi odpowiada dyfuzji w mniejszych mezoporach. Transport cząsteczek kwasów huminowych w małych mezoporach będzie czynnikiem limitującym kinetykę adsorpcji, ponieważ kąt nachylenia drugiego odcinka jest najmniejszy. Kąt nachylenia tego odcinka wykresu jest taki sam dla wszystkich trzech badanych kwasów. Wyraźne różnice obserwuje się natomiast w kącie nachylenia pierwszego odcinka wykresu. Dla obydwóch węgli aktywnych kąt nachylenia rośnie w kierunku A-KH < L-KH < S-KH, który odpowiada zwiększającej się szybkości dyfuzji w makro- i mezoporach. Przyczyną obserwowanych zależności mogą być różnice w budowie i wielkości cząsteczek kwasów huminowych.

**Rysunek 5.34**

Model dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej adsorpcji kwasów huminowych: a) SA/N/CaFe; b) SA/N/CaFe_{dem}; Δ , S-KH; $\bullet$, L-KH; $\times$, A-KH.

Nadmiarowe izoterm adsorpcji kwasów huminowych przedstawiono na *Rysunku 5.35*. Równoległe ułożenie względem siebie izoterm opisujących adsorpcję kwasów huminowych na węglu SA/N/CaFe_{dem} (*Rysunek 5.35b*), wskazuje na zbliżone powinowactwo badanych kwasów do powierzchni zdemineralizowanego węgla. Równoległego ułożenia



Rysunek 5.35

Izoterm adsorpcji kwasów huminowych na węglach aktywnych: a) SA/N/CaFe; b) SA/N/CaFe_{dem}; Δ, S-KH; ●, L-KH; ×, A-KH.

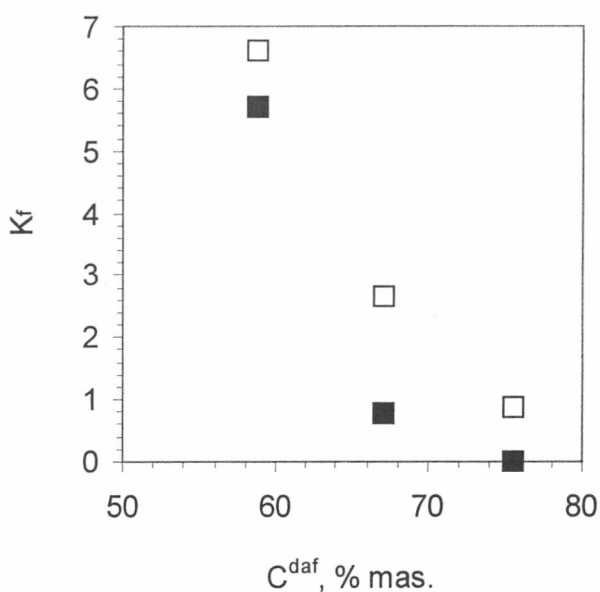
izoterm względem siebie nie obserwuje się dla węgla SA/N/CaFe (*Rysunek 5.35a*), co może wynikać z obecności w tym węglu znacznych ilości składników nieorganicznych, głównie tlenku żelaza i wapnia. Oznacza to, że obecność substancji mineralnej nie tylko zmniejsza stopień rozwinięcia struktury porowatej, ale wpływa również na powinowactwo kwasów huminowych względem powierzchni węgla aktywnego. Otrzymane izoterm zinterpretowano w oparciu o model Freundlicha. Model Langmuira nie mógł być zastosowany do interpretacji izoterm adsorpcji kwasów huminowych, gdyż współczynniki korelacji były bardzo małe i wynosiły od 0,070 do 0,702. Wyznaczone z równania Freundlicha wartości stałych przedstawiono w *Tabeli 5.20*. Współczynnik korelacji (R^2) wyznaczony dla równania Freundlicha jest wysoki (0,942-0,990). Można więc stwierdzić, że równanie to dobrze opisuje procesy adsorpcji kwasów huminowych. Dla danego węgla aktywnego stała Freundlicha K_f rośnie w kierunku S-KH > L-KH > A-KH. Zaobserwowaną zależność pomiędzy stałą K_f a zawartością pierwiastka C w kwasach huminowych przedstawiono na *Rysunku 5.36*. Badania wykazały, że ze spadkiem zawartości pierwiastka C w kwasach huminowych wzrasta pojemność sorpcyjna badanych węgli. Zależność ta odzwierciedla różnice w strukturze kwasów huminowych. Z doniesień literaturowych [179] wynika, że ze wzrostem masy cząsteczkowej kwasów huminowych rośnie zawartość pierwiastka C. Aczkolwiek w przypadku kwasów huminowych wzrost wielkości masy cząsteczki nie odpowiada

Tabela 5.20

Wyznaczone parametry równania Freundlicha.

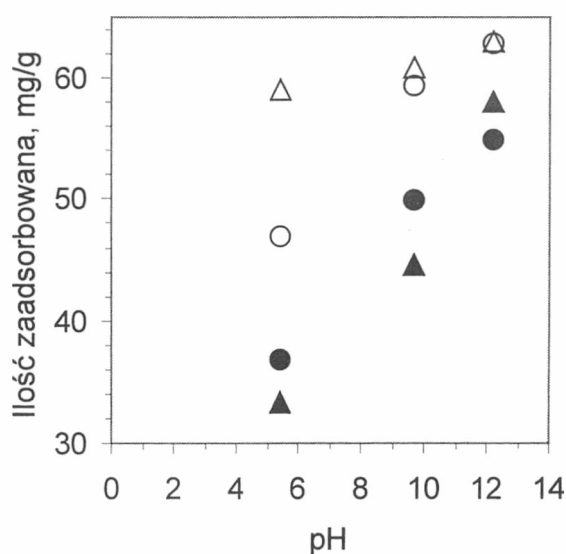
Adsorbent	1/n	K_f ($\text{mg}^{1-n} \text{ dm}^{3n}/\text{g}$)	R^2
S-HA			
SA/N/CaFe	0,89	5,690	0,990
SA/N/CaFe _{dem}	0,98	6,630	0,981
L-HA			
SA/N/CaFe	1,46	0,780	0,942
SA/N/CaFe _{dem}	1,18	2,650	0,974
A-HA			
SA/N/CaFe	3,26	0,003	0,960
SA/N/CaFe _{dem}	1,55	0,890	0,970

bezpośrednio wzrostowi jej wymiarów, gdyż w roztworach zależność ta bardzo silnie jest związana z pH roztworu [178]. Adsorpcję badanych w pracy kwasów huminowych prowadzono w roztworze o pH 12.0 - 12.5. W takich warunkach można przyjąć, iż większej zawartości pierwiastka C w kwasach huminowych odpowiadają większe wymiary ich cząsteczek. Na tej podstawie można przypuszczać, że wielkość cząsteczek w środowisku alkalicznym rośnie w kierunku S-KH < L-KH < A-KH. Spadek pojemności sorpcyjnej węgla aktywnego jest zatem wynikiem zwiększającego się wymiaru cząsteczek kwasów. Należy również zwrócić uwagę, że dla węgla o większej objętości mezoporów, tj. SA/N/CaFe_{dem}, stałe K_f posiadają większe wartości w porównaniu z wyznaczonymi dla węgla SA/N/CaFe.

**Rysunek 5.36**

Zależność pomiędzy zawartością węgla C^{daf} w kwasach huminowych a stałą Freundlicha K_f : □, SA/N/CaFe; ■, SA/N/CaFe_{dem}.

Pomiary pH_{PZC} węgla wykazały, że w procesie adsorpcji powierzchnia węgla SA/N/CaFe posiada ładunek zerowy, podczas gdy powierzchnia węgla SA/N/CaFe ma ładunek ujemny, ponieważ pH_{PZC} wynoszą odpowiednio 12,2 i 6,8. W środowisku alkalicznym kwasy huminowe mają ładunek ujemny. Oznacza to, że w powyższych warunkach pomiędzy cząsteczkami kwasów huminowych a powierzchnią węgla SA/N/CaFe nie występują żadne oddziaływania elektrostatyczne, natomiast pomiędzy SA/N/CaFe_{dem} a cząsteczkami kwasów występują siły wzajemnego odpychania. Oddziaływania te mogą ulegać zmianie, jeżeli zmienimy warunki adsorpcji, na przykład pH roztworu. Na rysunku 5.37 przedstawiono wpływ pH roztworu na adsorpcję kwasów huminowych. Obserwuje się wyraźny spadek adsorpcji kwasów huminowych ze spadkiem pH roztworu. Według doniesień literaturowych adsorpcja kwasów huminowych wzrasta w miarę obniżania pH roztworu [164,178]. Tylko w kilku przypadkach [159,162] przy bardzo niskich wartościach pH roztworu, zaobserwowano spadek adsorpcji kwasów huminowych wynikający z pojawienia się sił odpychania pomiędzy dodatnio naładowaną powierzchnią węgla a protonowanymi cząsteczkami kwasów huminowych. Ładunek cząsteczek kwasów huminowych zmienia się w zależności od pH. Największy udział w generowaniu ładunku mają grupy karboksylowe, które ulegają dysocjacji, gdy $pH > 4$ oraz grupy fenolowe ulegające dysocjacji przy $pH > 8$. W związku z tym, że wzrostem pH roztworu rośnie ujemny ładunek cząsteczek. Ładunek na powierzchni węgla zależy również od pH roztworu. W przypadku SA/N/CaFe, w całym zakresie badanych pH powierzchnia ma ładunek dodatni, ponieważ pH_{PZC} tego węgla wynosi 12,2. W przypadku węgla SA/N/CaFe_{dem} ładunek na powierzchni zmienia się w zależności od pH roztworu, gdyż pH_{PZC} wynosi 6,8. Przy $pH=5,4$ powierzchnia posiada ładunek dodatni, natomiast przy $pH=12,2$ i $pH=10$ ładunek na powierzchni jest ujemny. Zakładając, że oddziaływania elektrostatyczne mają duży wpływ na proces adsorpcji kwasów huminowych,



Rysunek 5.37

Wpływ pH roztworu na adsorpcję (Δ) S-HK i ($\circ$) L-KH na węglu SA/N/CaFe_{dem} (puste symbole) i SA/N/CaFe (pełne symbole).

należałoby się spodziewać wzrostu adsorpcji kwasów huminowych na węglu SA/N/CaFe_{dem} przy obniżaniu pH roztworu. Z *Rysunku 5.37* wynika, że ze spadkiem pH roztworu adsorpcja kwasów huminowych maleje dla obydwóch węgli aktywnych, co odpowiada malejącym siłom odpychania pomiędzy ujemnie naładowanymi cząsteczkami. Jest to efektem protonowania tlenowych grup funkcyjnych obecnych w strukturze cząsteczek kwasów huminowych. Obecność wodoru sprawia, że pomiędzy cząsteczkami kwasów mogą powstawać wiązania wodorowe. Wiązania te przyczyniają się, między innymi, do tworzenia przez cząsteczki koagulatów [179,180], których wymiary są znacznie większe od wymiarów pojedynczej cząsteczki kwasu huminowego. Zatem powstawanie koagulatów o dużych wymiarach jest najprawdopodobniej powodem zmniejszenia pojemności sorpcyjnej badanych węgli aktywnych. Z tego wynika, że w adsorpcji kwasów huminowych najważniejszą rolę odgrywają siły dyspersyjne.

Nie można jednak całkowicie wykluczyć wpływu oddziaływań elektrostatycznych na procesy adsorpcji elektrolitu. W przypadku adsorpcji na węglu SA/N/CaFe spadek pojemności sorpcyjnej przy obniżaniu pH może również wynikać z osłabienia sił przyciągania pomiędzy dodatnio naładowaną powierzchnią węgla a ujemnie naładowanymi cząsteczkami kwasów huminowych. Ze spadkiem pH maleje bowiem ujemny ładunek cząsteczek. Również zaobserwowany ze spadkiem pH roztworu niewielki spadek pojemności sorpcyjnej SA/N/CaFe_{dem} względem kwasu S-KH można wytłumaczyć oddziaływaniami elektrostatycznymi. Kwasy S-KH w porównaniu z kwasami L-KH charakteryzują się wyższą zawartością tlenu i większym udziałem tlenowych grup funkcyjnych (karboksylowych i fenolowych), które są w głównej mierze odpowiedzialne za powstawanie ujemnego ładunku cząsteczek kwasów huminowych. Obniżając pH roztworu z 12,2 do 10 maleje ujemny ładunek cząsteczek S-KH. Równocześnie zmniejsza się wpływ sił odpychania pomiędzy cząsteczkami adsorbentu a powierzchnią węgla SA/N/CaFe_{dem}, który w tym zakresie pH również posiada ładunek ujemny. Gdy pH roztworu obniży się poniżej pH_{PZC} węgla SA/N/CaFe_{dem} czyli pH < 6,8 to powierzchnia węgla będzie posiadała ładunek dodatni. Ponieważ cząsteczki kwasów huminowych będą naładowane ujemnie, to powstałe siły przyciągania pomiędzy powierzchnią węgla a cząsteczkami kwasów zmniejszą negatywny wpływ formowania koagulatów na pojemność sorpcyjną węgla. Na mechanizm procesu adsorpcji silnie wpływają własności roztworu takie jak pH i siła jonowa. W celu wyeliminowania wpływu oddziaływań elektrostatycznych, procesy adsorpcji należałoby prowadzić w warunkach, w których adsorbat występuje w formie niejonowej. Dla kwasów huminowych oznaczałoby to prowadzenie adsorpcji w zakresie niskich wartości pH roztworu, a wiadomo, że w środowisku kwaśnym następuje wytrącanie się kwasów huminowych. W związku z tym wyniki adsorpcji byłyby zafałszowane efektem współtrącania.

5.5. Adsorpcja pochodnych fenolu na węglach aktywnych o zróżnicowanym charakterze chemicznym powierzchni.

O adsorpcji słabych elektrolitów decydują zarówno oddziaływania dyspersyjne jak i elektrostatyczne. Procesy adsorpcji pochodnych fenolu prowadzono w warunkach, w których pH roztworu było zawsze niższe niż pK_a badanych związków i pH_{PZC} węgla aktywnych. W takich warunkach cząsteczki fenoli występują w formie niejonowej, a ładunek na powierzchni węgla jest dodatni, co pozwala wyeliminować wpływ oddziaływań elektrostatycznych pomiędzy powierzchnią węgla a cząsteczką adsorbentu na procesy adsorpcji [100]. W badaniach procesu adsorpcji pochodnych fenolu na węglu aktywnym szczególną uwagę zwrócono na wpływ liczby, rodzaju i położenia podstawników w pierścieniu. Stosowane adsorbenty różniły się charakterem chemicznym powierzchni.

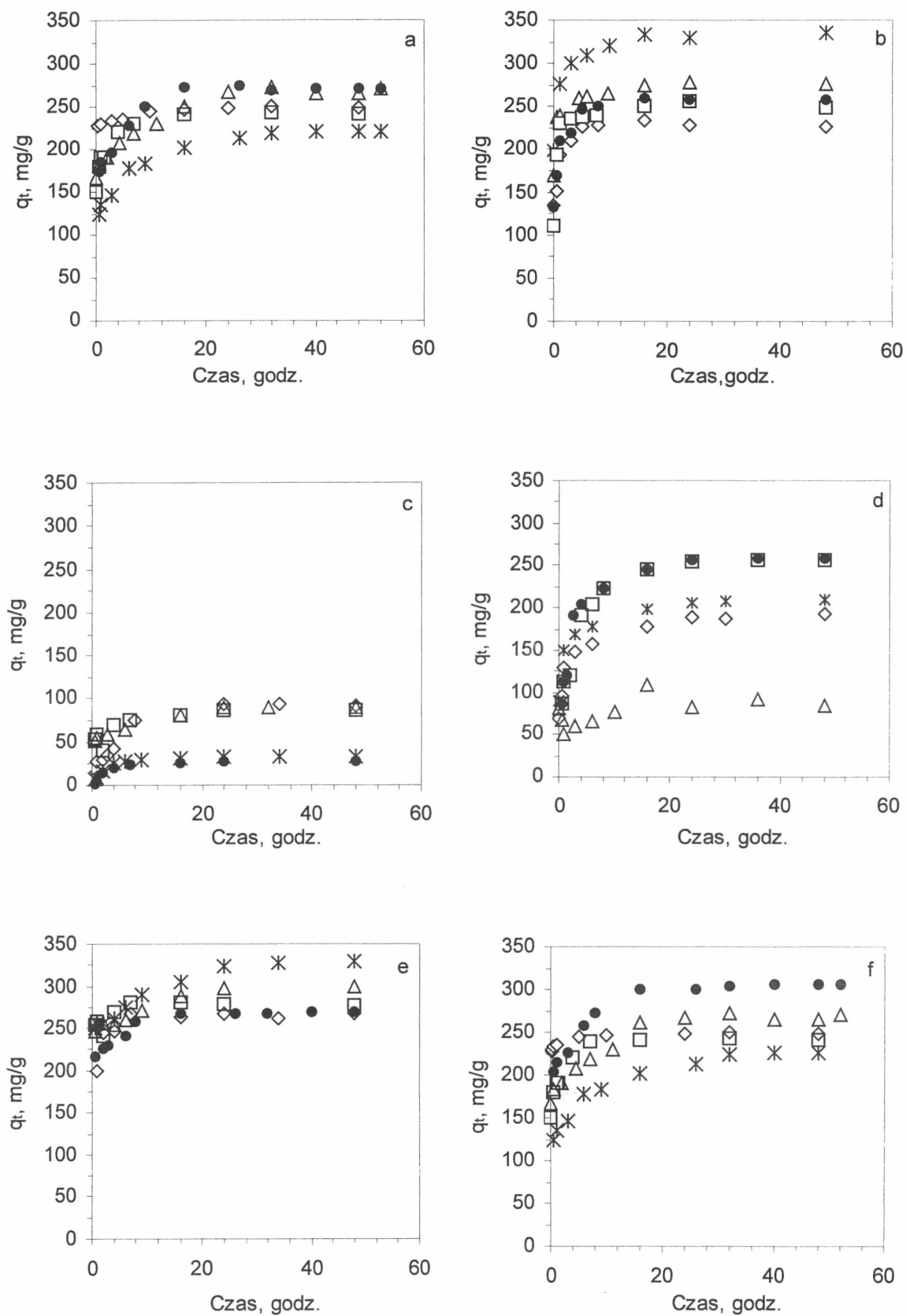
Na *Rysunku 5.38* przedstawiono wykresy adsorpcji OCF, PCF, PNF, DCT, TCF na węglach: a, CWZ; b, CWZ dem; c, CWZ HNO_3 ; d, CWZ H_2O_2 ; e, CWZ NH_3 ; f, CWZ N_2 w zależności od czasu adsorpcji. Wstępne badania kinetyki procesu adsorpcji fenoli wykazały, że procesy te są stosunkowo szybkie i około 40-50 % wartości maksymalnej adsorpcji zostało osiągnięte po 1 h. Czasy osiągnięcia stanu równowagi układu adsorpcyjnego zależą od rodzaju adsorbentu i pochodnej fenolu. W *Tabeli 5.21* przedstawiono czasy osiągnięcia stanu równowagi dla różnych układów adsorpcyjnych fenol/węgiel aktywny.

Tabela 5.21

Czasy osiągnięcia stanu równowagi procesów adsorpcji fenoli na węglach aktywnych (h).

Fenole	CWZ	CWZ dem	CWZ HNO_3	CWZ H_2O_2	CWZ NH_3	CWZ N_2
OCF	5	5	24	24	5	5
PCF	9	9	24	24	7	7
PNF	16	16	15	25	16	16
DCF	22	22	26	22	22	20
TCF	30	30	30	35	30	30

Czasy osiągnięcia stanu równowagi procesów adsorpcji fenoli na badanych węglach aktywnych można uszeregować w następującej kolejności: OCF < PCF < PNF < DCF < TCF. Taka kolejność odpowiada wzrastającej wielkości promienia efektywnego (*Tabela 5.12*). Również Caturla i inni [123] badając adsorpcję fenolu, 4-chlorofenolu, 4-nitrofenolu, 2,4-dichlorofenolu i 2,4-dinitrofenolu zaobserwowali, że czas osiągnięcia stanu równowagi procesu rośnie ze wzrostem wielkości cząsteczek adsorbentu. Procesy adsorpcji na węglach utlenionych (CWZ HNO_3 , CWZ H_2O_2) w porównaniu do pozostałych węgli mają dłuższe czasy osiągnięcia stanu równowagi. Nie obserwuje się zależności pomiędzy tym parametrem a teksturą porowatą i charakterem chemicznym węgla.

**Rysunek 5.38**

Adsorpcja ($\diamond$), OCF; ($\square$), PCF; ($\bullet$), PNF; ($\triangle$), DCF; ($*$), TCF w zależności od czasu na węglach aktywnych a, CWZ; b, CWZ dem; c, CWZ HNO₃; d, CWZ H₂O₂; e, CWZ NH₃; f, CWZ N₂.

Otrzymane wyniki dla adsorpcji w zależności od czasu zinterpretowano w oparciu o równanie kinetyczne pierwszego i drugiego rzędu, równanie Elovicha oraz model dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej. W Tabeli 5.22 przedstawiono wyznaczone parametry dla wymienionych równań. Z doniesień literaturowych wynika, że kinetykę adsorpcji fenoli na łupkach bitumicznych [118] i węglach aktywnych otrzymanych z odpadowych surowców [113] dobrze opisuje równanie kinetyczne pierwszego rzędu i równanie Elovicha [109]. Natomiast w prezentowanej pracy równanie kinetyczne drugiego rzędu najlepiej opisuje kinetykę adsorpcji fenoli na węglach CWZ. Dla tego równania współczynniki korelacji są bliskie jedności, a dla równania kinetycznego pierwszego rzędu są znacznie niższe,

Tabela 5.22

Wyznaczone dla pochodnych fenolu parametry równań kinetycznych pierwszego i drugiego rzędu oraz równania Elovicha.

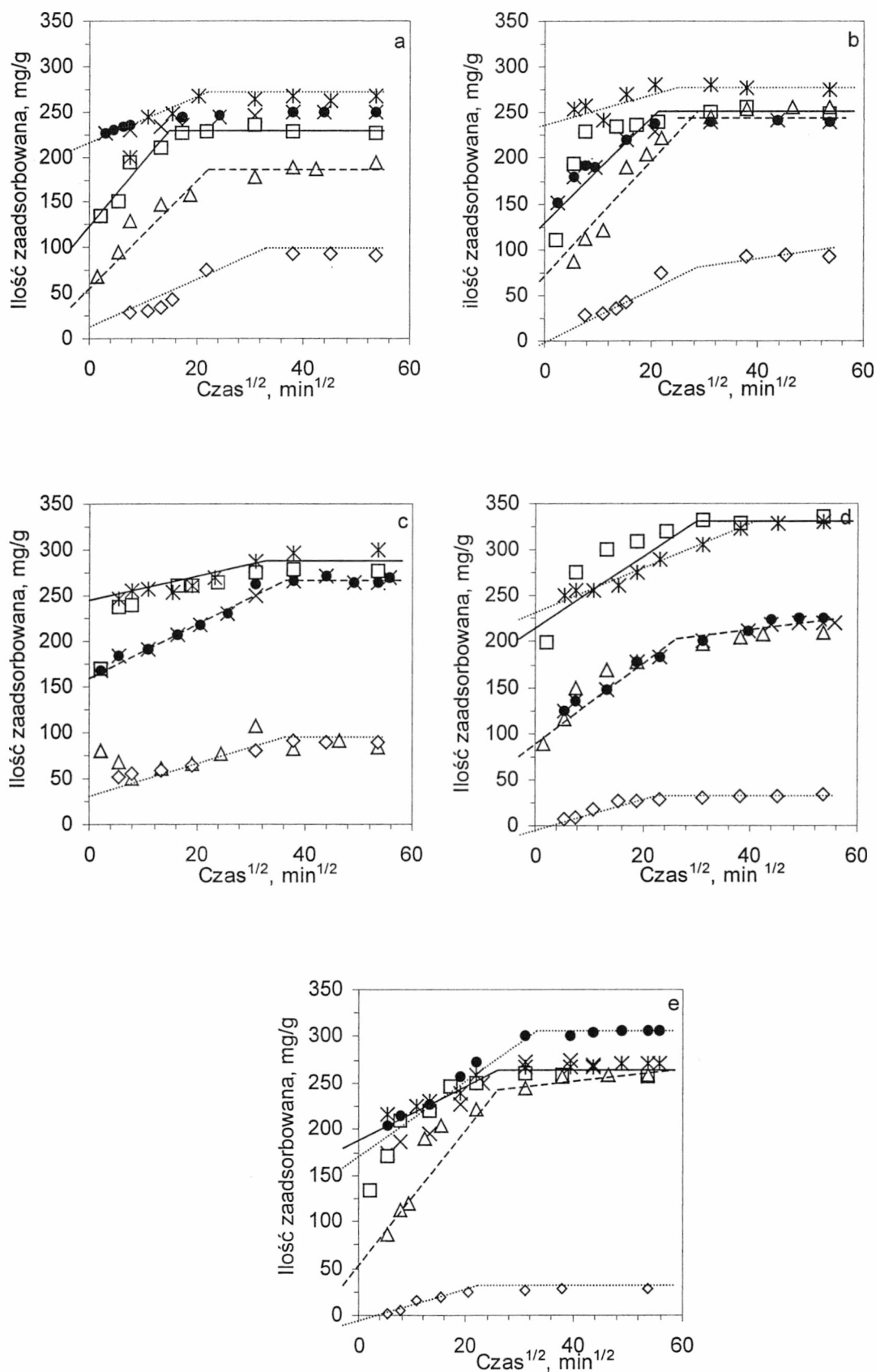
Adsorbent	Równanie kinetyczne pierwszego rzędu				Równanie kinetyczne drugiego rzędu			Równanie Elovicha		
	$q_{r \exp}$ (mg/g)	q_{rw} (mg/g)	k_1 (1/min)	R^2	q_{rw} (mg/g)	k_2 (g/mg min)	R^2	b (mg/g)	a	R^2
OCF										
CWZ 22	250	29	0,0026	0,9550	250	$4,0 \cdot 10^{-4}$	1,0000	0,212	$1,7 \cdot 10^{20}$	0,898
CWZ dem	238	91	0,0069	0,9790	227	$1,0 \cdot 10^{-3}$	0,9998	0,059	$1,4 \cdot 10^3$	0,860
CWZ HNO ₃	94	98	0,0033	0,9959	103	$4,0 \cdot 10^{-5}$	0,9934	0,049	$9,4 \cdot 10^{-1}$	0,931
CWZ H ₂ O ₂	193	96	0,0022	0,9471	193	$1,1 \cdot 10^{-4}$	0,9992	0,053	$2,3 \cdot 10^2$	0,956
CWZ NH ₃	268	21	0,0016	0,6096	270	$2,5 \cdot 10^{-4}$	0,9998	0,073	$2,6 \cdot 10^6$	0,687
CWZ N ₂	250	20	0,0005	0,7079	250	$1,3 \cdot 10^{-3}$	1,0000	0,235	$7,7 \cdot 10^{22}$	0,973
PCF										
CWZ 22	242	65	0,0034	0,992	244	$3,0 \cdot 10^{-4}$	0,9999	0,064	$5,1 \cdot 10^4$	0,956
CWZ dem	256	73	0,0040	0,895	250	$5,2 \cdot 10^{-4}$	0,9997	0,050	$6,1 \cdot 10^3$	0,791
CWZ HNO ₃	87	30	0,0012	0,929	88	$1,7 \cdot 10^{-4}$	0,9983	0,024	$2,7 \cdot 10^2$	0,978
CWZ H ₂ O ₂	256	251	0,0029	0,968	263	$0,4 \cdot 10^{-4}$	0,9994	0,129	$1,4 \cdot 10^2$	0,943
CWZ NH ₃	280	30	0,0069	0,740	278	$1,4 \cdot 10^{-4}$	0,9999	0,174	$6,3 \cdot 10^{18}$	0,787
CWZ N ₂	242	56	0,0034	0,953	244	$1,7 \cdot 10^{-3}$	0,9999	0,063	$4,7 \cdot 10^4$	0,935
PNF										
CWZ 22	275	54	0,0009	0,624	278	$2,7 \cdot 10^{-4}$	0,9995	0,042	$1,1 \cdot 10^3$	0,924
CWZ dem	270	71	0,0016	0,744	256	$2,9 \cdot 10^{-4}$	0,9999	0,047	$3,6 \cdot 10^3$	0,920
CWZ HNO ₃	28	12	0,0017	0,708	30	$2,1 \cdot 10^{-2}$	0,9913	0,166	$8,6 \cdot 10^1$	0,910
CWZ H ₂ O ₂	259	146	0,0028	0,963	270	$4,6 \cdot 10^{-4}$	0,9997	0,025	$1,0 \cdot 10^2$	0,923
CWZ NH ₃	270	51	0,0021	0,982	270	$1,3 \cdot 10^{-4}$	0,9999	0,076	$4,7 \cdot 10^6$	0,929
CWZ N ₂	306	106	0,0024	0,965	312	$6,9 \cdot 10^{-5}$	0,9998	0,041	$2,6 \cdot 10^3$	0,956
DCF										
CWZ 22	270	111	0,0017	0,806	270	$6,3 \cdot 10^{-5}$	0,9987	0,055	$1,6 \cdot 10^5$	0,910
CWZ dem	277	41	0,0023	0,942	278	$2,8 \cdot 10^{-4}$	0,9999	0,064	$7,1 \cdot 10^5$	0,876
CWZ HNO ₃	91	32	0,0017	0,569	93	$3,6 \cdot 10^{-4}$	0,9975	0,103	$4,1 \cdot 10^1$	0,229
CWZ H ₂ O ₂	108	41	0,0003	0,638	88	$4,0 \cdot 10^{-4}$	0,9899	0,260	$6,3 \cdot 10^6$	0,930
CWZ NH ₃	330	41	0,0022	0,984	303	$1,1 \cdot 10^{-4}$	0,9963	0,081	$1,3 \cdot 10^6$	0,847
CWZ N ₂	271	66	0,0013	0,543	270	$6,8 \cdot 10^{-5}$	0,9988	0,055	$1,4 \cdot 10^4$	0,898
TCF										
CWZ 22	220	98885	0,0646	0,686	227	$4,6 \cdot 10^{-5}$	0,9995	0,056	$9,0 \cdot 10^4$	0,913
CWZ dem	335	47786	0,0358	0,507	333	$1,6 \cdot 10^{-4}$	0,9999	0,046	$8,0 \cdot 10^4$	0,952
CWZ HNO ₃	33	150	0,1585	0,685	34	$2,5 \cdot 10^{-4}$	0,9993	0,054	$4,5 \cdot 10^1$	0,912
CWZ H ₂ O ₂	209	13443	0,0413	0,612	212	$1,3 \cdot 10^{-4}$	0,9996	0,162	$7,6 \cdot 10^2$	0,974
CWZ NH ₃	330	23000	0,0520	0,714	333	$5,9 \cdot 10^{-5}$	0,9992	0,049	$8,6 \cdot 10^4$	0,907
CWZ N ₂	226	79018	0,0620	0,685	233	$4,6 \cdot 10^{-5}$	0,9983	0,041	$9,8 \cdot 10^1$	0,977

0,996-0,507. Jeszcze niższe wartości współczynników otrzymano dla równania Elovicha, 0,977-0,229. Najmniejszą różnicę pomiędzy obliczoną wartością $q_{r\ w}$ a wartością $q_{r\ exp}$ wyznaczoną eksperymentalnie stwierdzono dla równania kinetycznego drugiego rzędu. Dla węgla CWZ, CWZ dem, CWZ NH_3 , CWZ N_2 można zaobserwować zależność pomiędzy stałą szybkości równania drugiego rzędu a wielkością promienia efektywnego cząsteczki pochodnej fenolu. Stała k_2 maleje w kierunku $OCF > PCF > PNF > DCF > TCF$. W tym samym kierunku rośnie czas niezbędny do osiągnięcia stanu równowagi procesu, a także promień efektywny cząsteczki adsorbentu (*Tabela 5.12*). Można więc przypuszczać, że o kinetyce adsorpcji w głównej mierze decyduje wielkość cząsteczki adsorbowanego związku. Takiej zależności nie zaobserwowano dla węgla utlenianych, CWZ H_2O_2 i CWZ HNO_3 .

W celu poznania mechanizmu adsorpcji fenoli na modyfikowanych węglach CWZ, dane eksperymentalne zinterpretowano w oparciu o wewnątrzcząsteczkowy model dyfuzji. Na *Rysunku 5.39* przedstawiono zależność q_t od $t^{1/2}$ dla a, OCF; b, PCF; c, DCF; d, TCF; e, PNF. Węgle CWZ są węglami mikroporowatymi. Udział mezoporów w strukturze porowatej waha się od 14 % do 29 %. Tak niewielki udział mezoporów wyraźnie wpłynął na proces dyfuzji cząsteczek. Żaden z otrzymanych wykresów nie stanowi jednej linii prostej i nie przecina układu współrzędnych w jego początku. Zatem transport na granicy faz wpływa również na kinetykę adsorpcji. Kąt nachylenia odcinka wykresu przypisanemu dyfuzji w mezoporach jest mały. W niektórych przypadkach, na przykład dla adsorpcji OCF na CWZ N_2 , CWZ NH_3 i PCF na CWZ NH_3 , linie te są prawie równoległe do osi X i kąt ich nachylenia jest nieznacznie większy od kąta nachylenia drugiego odcinka wykresu. Można więc sądzić, że mała ilość mezoporów znacznie spowolniła dyfuzję cząsteczek do mikroporów. Najmniejszy kąt nachylenia posiada drugi odcinek wykresu przypisany dyfuzji w mikroporach. Należy więc sądzić, że chociaż transport na granicy faz i w mezoporach wpływa na proces kinetyki adsorpcji, to jednak czynnikiem kontrolującym adsorpcję pochodnych fenolu jest dyfuzja w mikroporach.

Porównując wykresy dla modelu dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej można zaobserwować pewne podobieństwo w adsorpcji monopodstawionych fenoli na węglach CWZ dem, CWZ HNO_3 , CWZ H_2O_2 . Dla PCF i PNF występuje również podobieństwo dla węgla CWZ i CWZ N_2 , a w przypadku DCF i TCF dla węgla CWZ dem i CWZ NH_3 . Zbliżony kształt mają wykresy opisujące adsorpcję fenoli na węglach CWZ i CWZ N_2 . Podobieństwo wykresów może świadczyć o jednakowych mechanizmach adsorpcji.

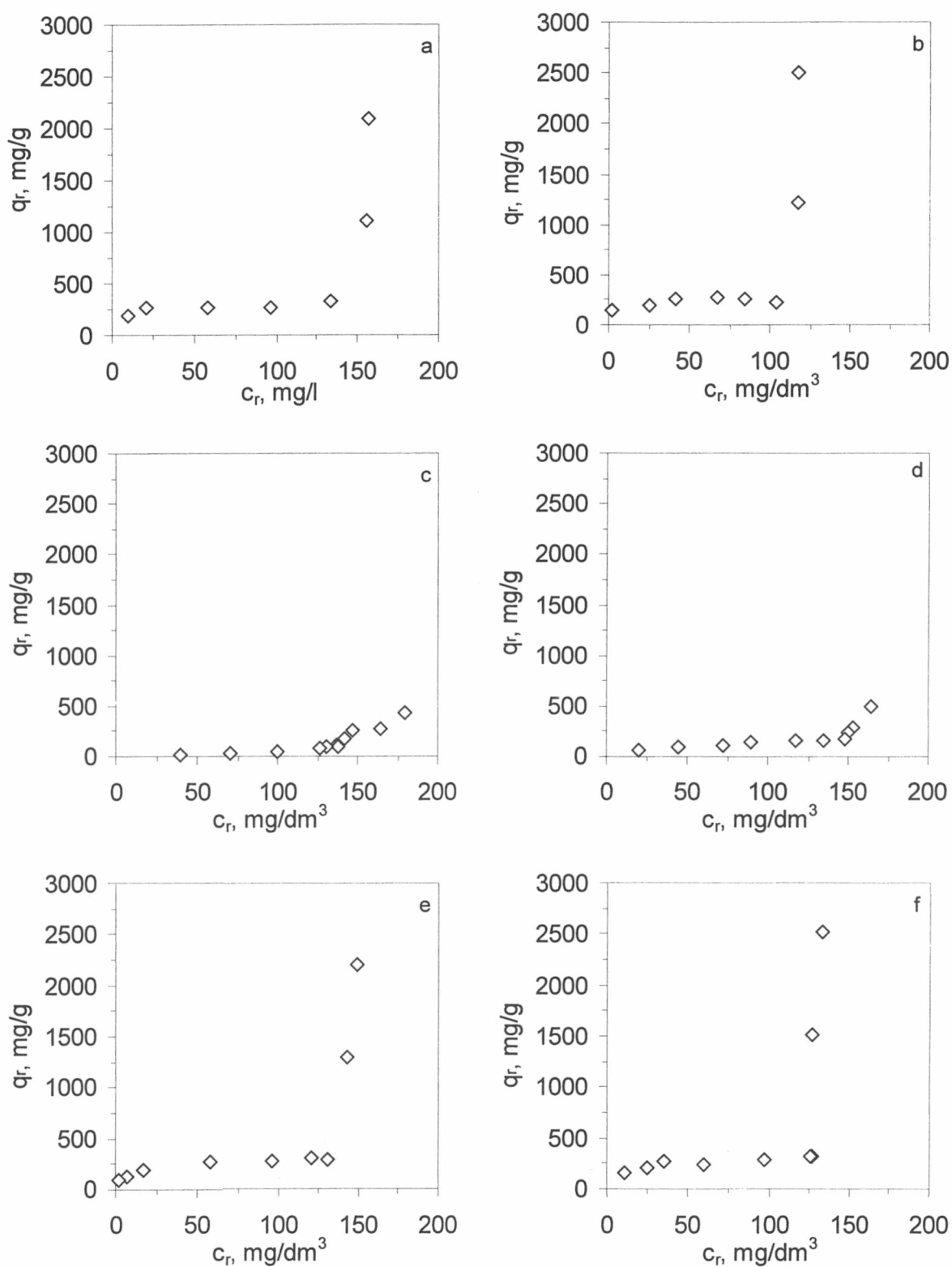
Nadmiarowe izotermy adsorpcji pochodnych fenolu na węglach aktywnych o różnym charakterze chemicznym powierzchni przedstawiono na *Rysunkach 4.50-5.44*.



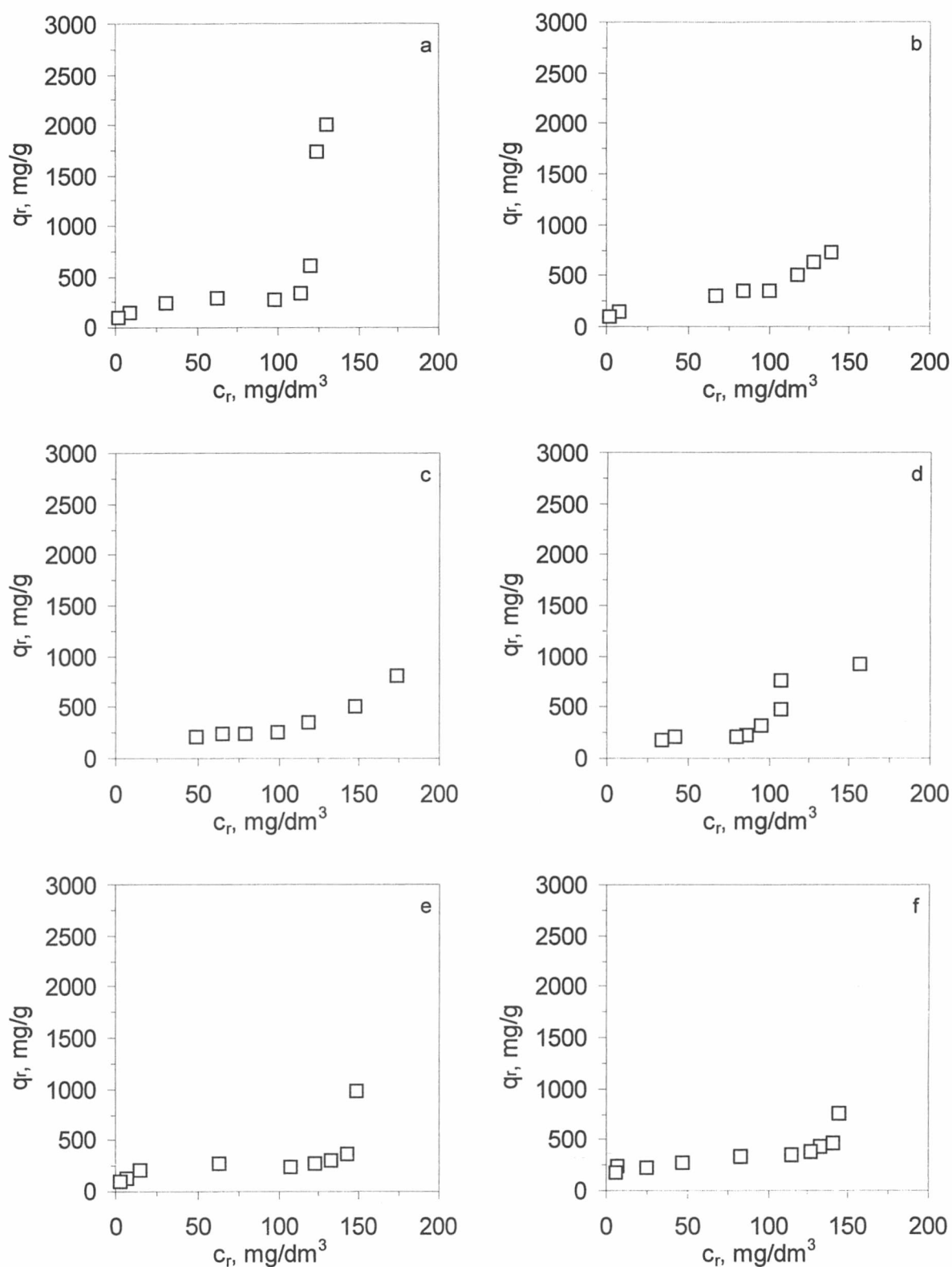
Rysunek 5.39

Model dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej a, OCF; b, PCF; c, DCF; d, TCF; e, PNF na węglach aktywnych (x), CWZ 22 pł; (□), CWZ dem; (◇), HNO₃; (△), CWZ H₂O₂; (*) CWZ NH₃; (●), CWZ N₂.

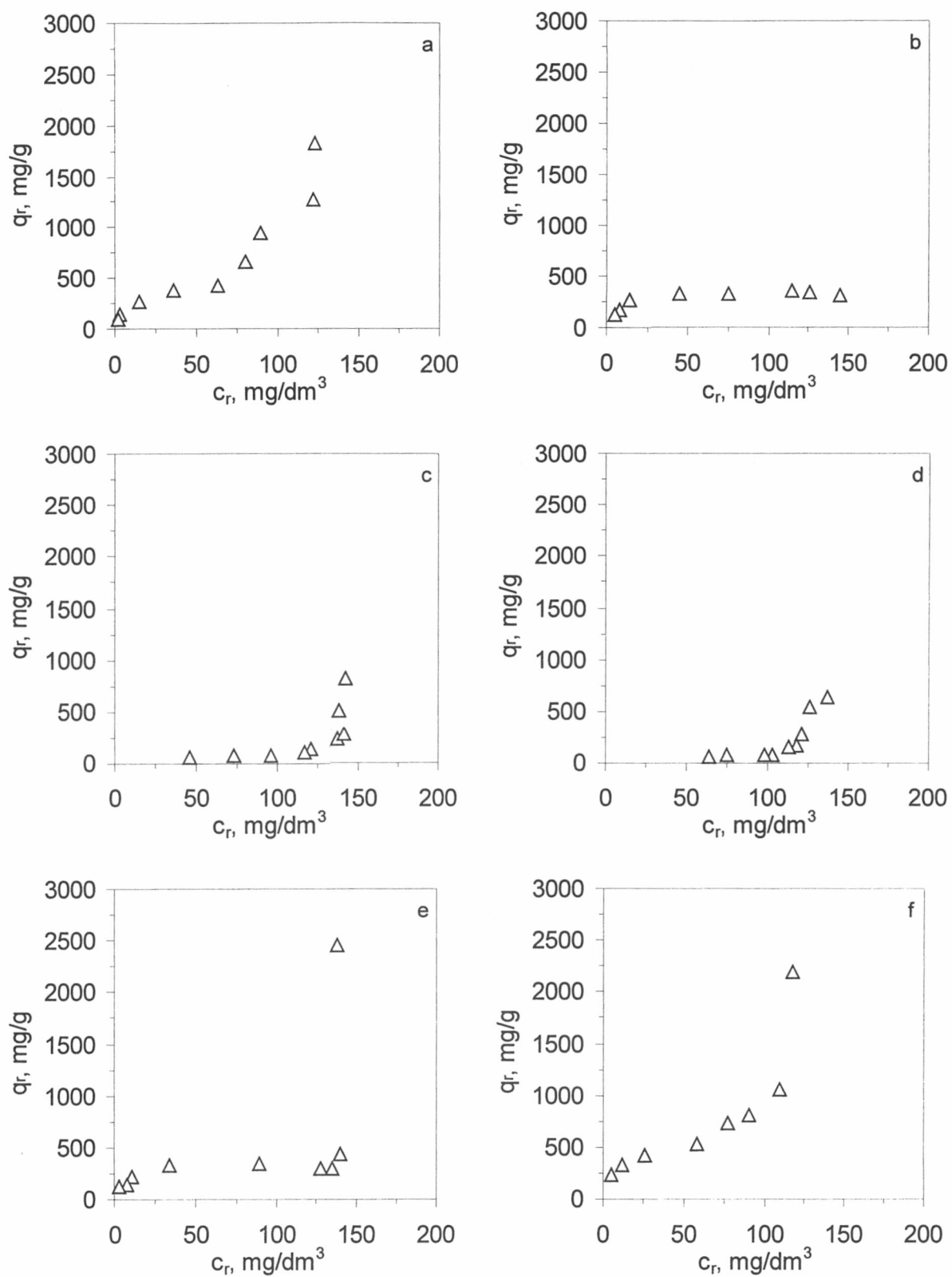
Na *Rysunku 5.40* przedstawiono nadmiarowe izoterm adsorpcji OCF. Kształt izoterm wyznaczonych dla węgla nie utlenianych jest podobny. Do pewnego stężenia równowagowego wykresy przedstawiają izoterm typu Langmuira. Powyżej tego stężenia obserwuje się gwałtowny wzrost ilości zaadsorbowanego OCF (*Rysunek 5.40a, b, e, f*). Podobnie gwałtowny wzrost adsorpcji przy wyższych stężeniach obserwujemy również w przypadku adsorpcji OCF na węglach utlenianych (*Rysunek 5.40b, c,*). Jednakże w tym przypadku, przy niskich stężeniach równowagowych, gdy o adsorpcji w największym stopniu decyduje charakter chemiczny węgla, nie obserwuje się adsorpcji według modelu izoterm Langmuira. Przeważa pogląd, że cząsteczki fenolu adsorbują się płasko na powierzchni, a istotną rolę w adsorpcji odgrywają siły dyspersyjne pomiędzy elektronami π pierścienia fenyloвого a elektronami π struktury grafenowej węgla aktywnego lub/i oddziaływania donorowo-akceptorowe z tlenowymi grupami funkcyjnymi [100,124,181,182]. Langmuirowski kształt izoterm w zakresie niskich stężeń równowagowych odpowiada płaskiemu ułożeniu cząsteczek adsorbentu. Obserwowany przy wyższych stężeniach wzrost ilości zaadsorbowanej i pojawienie się kilku plateau tłumaczony jest zmianą orientacji cząsteczek w kierunku prostopadłym do powierzchni, adsorpcją wielowarstwową lub adsorpcją na różnych centrach [181,182]. Chociaż zarówno Mattson i inni [181] jak i Nevskaja i inni [182] zakładają, że jedno plateau jest spowodowane adsorpcją na warstwach grafenowych przez π - π oddziaływania, a drugie przez tworzenie wiązań donorowo-akceptorowych z tlenowymi grupami funkcyjnymi, to nie są oni zgodni, co do zakresu stężeń, w jakich powyższe oddziaływania występują. Mattson i inni [181] twierdzą bowiem, że adsorpcja fenoli przy niższych stężeniach zachodzi przez mechanizm donorowo-akceptorowy, a Nevskaja i inni [182] taki mechanizm adsorpcji proponują dla wyższych stężeń fenoli. Są natomiast zgodni, że aby nastąpił proces adsorpcji fenoli na węglu aktywnym, cząsteczka fenolu musi najpierw wyprzeć z miejsc adsorpcji cząsteczkę wody niezależnie od tego, który z powyższych mechanizmów odpowiada za adsorpcję. Wiadomo, że cząsteczki wody będą silnie adsorbowały się na powierzchni hydrofilowej, czyli takiej która posiada większą ilość tlenowych grup funkcyjnych [183,184]. Stąd należy sądzić, że odmienny, w porównaniu do izoterm dla węgla CWZ, CWZ dem, CWZ NH_3 , CWZ N_2 , kształt izoterm adsorpcji OCF na węglach utlenianych jest najprawdopodobniej związany z silną adsorpcją cząsteczek wody na tlenowych grupach funkcyjnych. Węgla utleniane charakteryzują się podwyższoną, w porównaniu do węgla nie utlenianych, ilością tlenowych grup funkcyjnych, zwłaszcza o charakterze kwasowym. Większa ilość kwasowych grup powoduje silniejsze wiązanie cząsteczek wody przez powierzchnię węgla. Z tego powodu cząsteczki OCF przy małych stężeniach nie są w stanie wyprzeć już zaadsorbowanej wody.

**Rysunek 5.40**

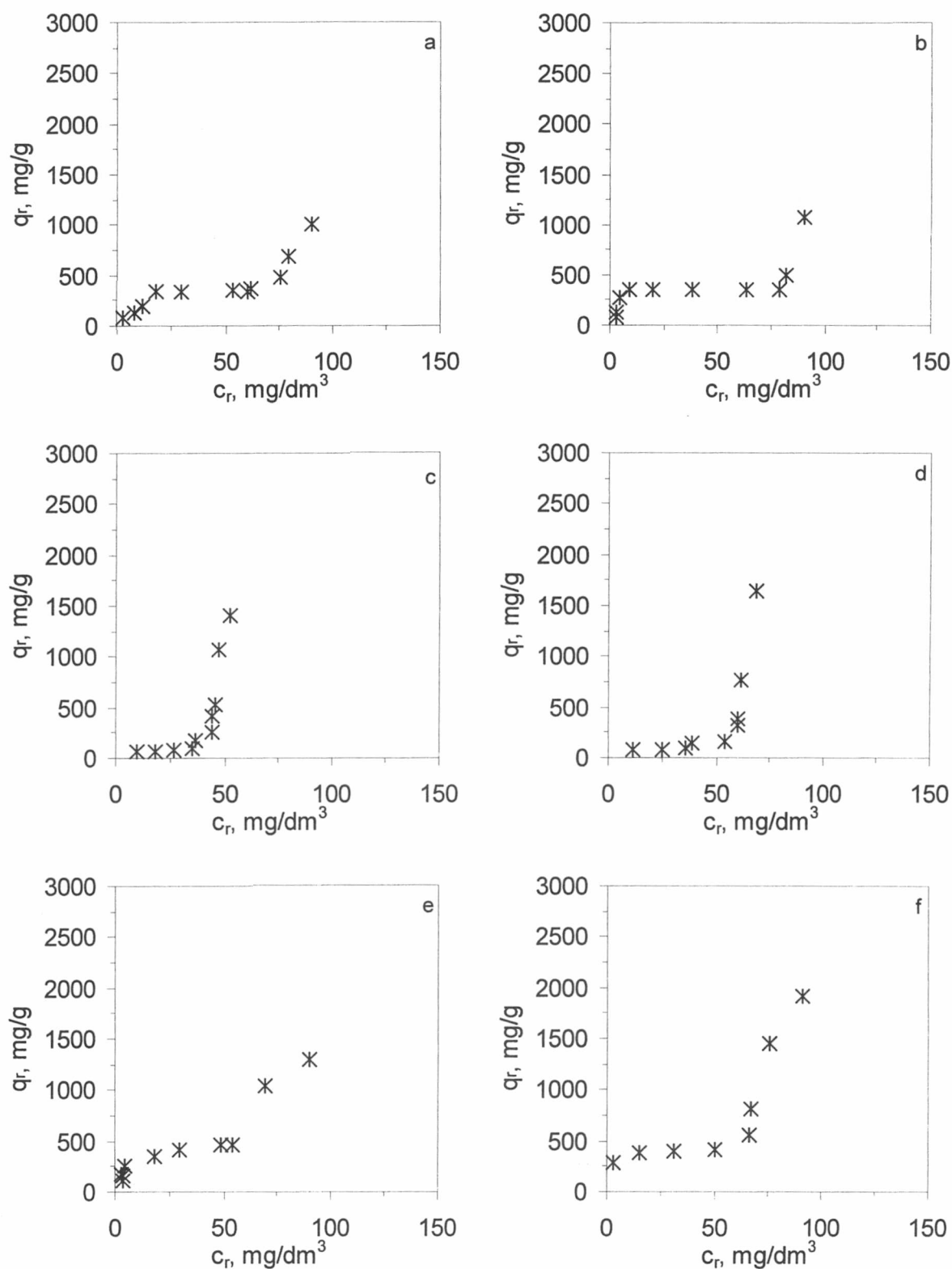
Izotermy adsorpcji OCF na węglach aktywnych; a) CWZ, b) CWZ 22 dem, c) CWZ 22 HNO₃, d) CWZ 22 H₂O₂, e) CWZ 22 NH₃, f) CWZ 22 N₂.

**Rysunek 5.41**

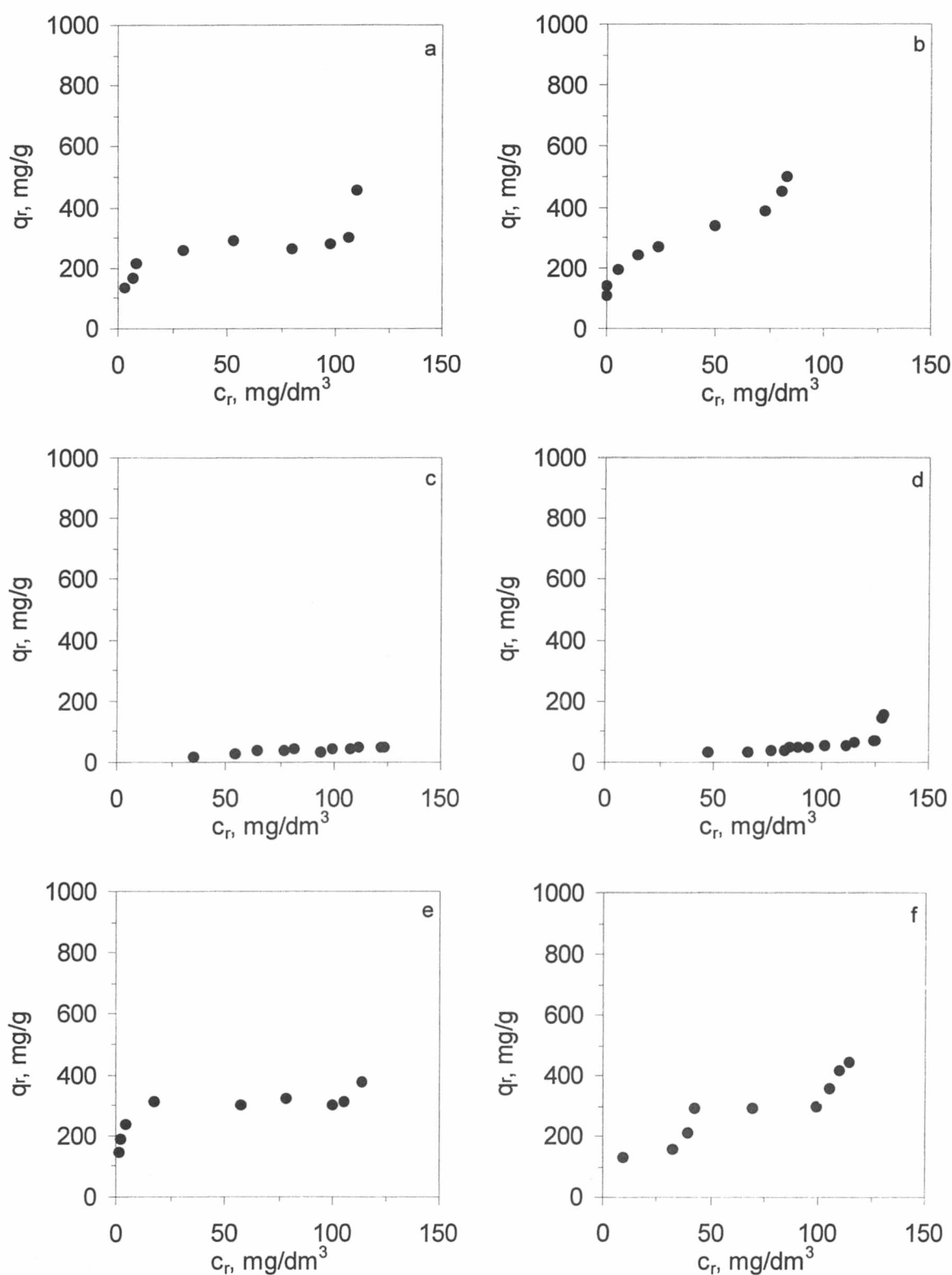
Izotermy adsorpcji PCF na węglach aktywnych; a) CWZ, b) CWZ 22 dem, c) CWZ 22 HNO₃, d) CWZ 22 H₂O₂, e) CWZ 22 NH₃, f) CWZ 22 N₂.

**Rysunek 5.42**

Izotermy adsorpcji DCF na węglach aktywnych; a) CWZ, b) CWZ 22 dem, c) CWZ 22 HNO₃, d) CWZ 22 H₂O₂, e) CWZ 22 NH₃, f) CWZ 22 N₂.

**Rysunek 5.43**

Izotermy adsorpcji TCF na węglach aktywnych; a) CWZ, b) CWZ 22 dem, c) CWZ 22 HNO₃, d) CWZ 22 H₂O₂, e) CWZ 22 NH₃, f) CWZ 22 N₂.

**Rysunek 5.44**

Izotermy adsorpcji PNF na węglach aktywnych; a) CWZ, b) CWZ 22 dem, c) CWZ 22 HNO₃, d) CWZ 22 H₂O₂, e) CWZ 22 NH₃, f) CWZ 22 N₂.

W zakresie wyższych stężeń równowagowych OCF cząsteczki wody są wypierane z powierzchni i zachodzi adsorpcja cząsteczek fenoli.

Należy zwrócić uwagę, że węgle CWZ i CWZ dem odznaczają się zbliżoną do węgla CWZ H₂O₂ zawartością tlenu (*Tabela 5.10*) i ilością tlenowych grup funkcyjnych, które mogą ułatwiać adsorpcję cząsteczek wody, a pomimo tego izoterma dla tych węgli jest zbliżona kształtem do izoterm węgli CWZ NH₃ i CWZ N₂. Można na tej podstawie wywnioskować, że większą rolę w adsorpcji OCF odgrywają oddziaływania dyspersyjne pomiędzy π - π elektronami niż mechanizm donorowo-akceptorowy, który przypisany jest grupom tlenowym. Dlatego gwałtowny wzrost adsorpcji OCF przy wyższych stężeniach jest związany najprawdopodobniej z reorientacją cząsteczek lub adsorpcją wielowarstwową, a nie jest wynikiem adsorpcji na różnych centrach adsorpcyjnych.

Podobne kształty izoterm, jak dla OCF, otrzymano dla PCF (*Rysunek 5.41*), DCF (*Rysunek 5.42*), TCF (*Rysunek 5.43*) i PNF (*Rysunek 5.44*). Można więc założyć, że mechanizm adsorpcji fenoli na węglach CWZ jest taki sam.

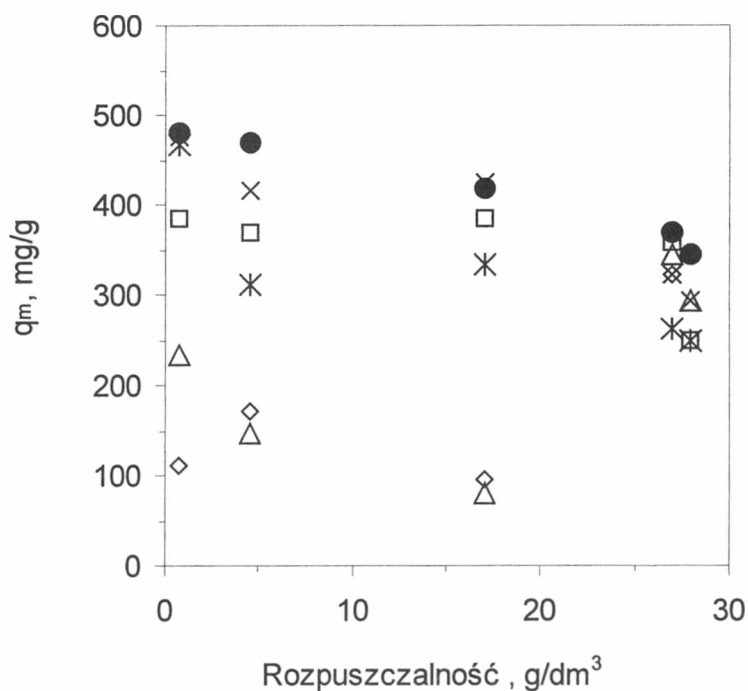
Do interpretacji nadmiarowych izoterm równowagowych wybrano równania Langmuira i Freundlicha. Równanie Langmuira zastosowano do zakresu stężeń (C_L), przy których wykresy mają kształt izotermy Langmuira. Wyznaczone dla powyższych równań parametry i zakres stężeń przedstawiono w *Tabeli 5.23*. Wartości współczynników korelacji wskazują, że równanie Langmuira dobrze opisuje proces adsorpcji dla wybranego zakresu stężeń. Współczynnik korelacji dla OCF waha się w granicach 0,747-0,996, dla PCF 0,668-0,991, dla PNF 0,412-0,980, dla DCF 0,723-0,994 i dla TCF 0,658-0,985. Najniższe wartości współczynnika korelacji uzyskano dla adsorpcji fenoli na węglach utlenianych. Dla węgli nie utlenianych współczynnik ten przekracza zawsze wartość 0,9. Współczynnik korelacji dla równania Freundlicha tylko w przypadku adsorpcji PNF przekracza wartość 0,9, a dla pozostałych adsorbatów jest niższy.

Na *Rysunku 5.45* przedstawiono zależność pojemności sorpcyjnej q_m od rozpuszczalności chlorofenoli i nitrofenolu. Dla CWZ N₂ jest to zależność liniowa. W przypadku pozostałych węgli nie utlenianych (CWZ, CWZ dem, CWZ NH₃) pomimo tego, że rozpuszczalność PNF jest większa od rozpuszczalności DCF, pojemność sorpcyjna jest większa względem PNF. Może to wynikać z różnicy w pK_a tych związków. PNF ma niższą wartość pK_a niż DCF (7,17 vs 7,90) i mniejszy wymiar promienia efektywnego (*Tabela 5.12*). Badania Daifullah i innych [120] wykazały, że ze spadkiem rozpuszczalności i pK_a oraz wzrostem masy cząsteczkowej i promienia efektywnego adsorpcja fenoli rośnie. W przypadku jednego związku 2,4-dinitrofenolu, który charakteryzował się największymi wymiarami cząsteczek, obserwowano niewielkie odstępstwo od tej reguły. Tłumaczono to efektem sita molekularnego lub adsorpcją tego związku w miejscach utrudniających wejście do wnętrza mikroporów kolejnym cząsteczkom. Caturla i inni [123] zaobserwowali natomiast zależność odwrotną, a mianowicie adsorpcja wzrastała ze spadkiem średnicy cząsteczki

Tabela 5.23

Wyznaczone na podstawie wykresów izoterm stałe równań Langmuira i Freundlicha.

Adsorbent	Izoterma Langmuira					Izoterma Freundlicha		
	C_L (mg/dm ³)	q_m (mg/g)	b (dm ³ /g)	θ	R^2	K_f (mg ¹⁻ⁿ dm ³ⁿ /g)	n	R^2
OCF								
CWZ 22	140	294	0,111	0,681	0,972	143,0	0,155	0,722
CWZ dem	100	250	0,008	0,605	0,980	128,0	0,153	0,831
CWZ HNO ₃	-	-	-	-	-	0,8	0,007	0,842
CWZ H ₂ O ₂	150	294	0,304	0,644	0,747	10,4	0,590	0,850
CWZ NH ₃	150	249	0,154	0,617	0,996	87,0	0,249	0,962
CWZ N ₂	127	345	0,058	0,831	0,980	90,0	0,256	0,875
PCF								
CWZ 22	100	322	0,158	0,746	0,991	69,0	0,357	0,853
CWZ dem	117	357	0,100	0,864	0,989	69,0	0,405	0,879
CWZ HNO ₃	100	323	0,039	2,820	0,668	1,0	3,680	0,821
CWZ H ₂ O ₂	100	345	0,028	0,756	0,986	3,7	1,030	0,651
CWZ NH ₃	122	263	0,188	0,651	0,992	74,0	0,292	0,890
CWZ N ₂	141	369	0,146	0,890	0,944	90,0	0,256	0,875
PNF								
CWZ 22	125	425	0,022	0,980	0,942	37,0	0,506	0,905
CWZ dem	75	384	0,222	0,925	0,974	184,0	0,168	0,901
CWZ HNO ₃	125	96	0,008	0,835	0,840	1,5	0,734	0,937
CWZ H ₂ O ₂	93	81	0,078	0,177	0,412	0,9	0,818	0,913
CWZ NH ₃	125	333	0,390	0,821	0,980	165,0	0,156	0,858
CWZ N ₂	125	417	0,008	0,999	0,829	18,2	0,648	0,946
DCF								
CWZ 22	80	416	0,800	0,850	0,994	69	0,561	0,895
CWZ dem	144	370	0,169	0,700	0,900	103	0,260	0,798
CWZ HNO ₃	100	172	0,012	1,326	0,723	1,0	1,000	0,649
CWZ H ₂ O ₂	100	147	0,012	0,284	0,885	0,1	2,900	0,693
CWZ NH ₃	135	312	0,246	0,687	0,990	95,0	0,274	0,825
CWZ N ₂	100	469	0,146	0,996	0,927	76,0	0,564	0,807
TCF								
CWZ 22	70	476	0,139	0,954	0,959	68,0	0,426	0,799
CWZ dem	80	384	0,154	0,804	0,985	84,0	0,450	0,707
CWZ HNO ₃	40	111	1,039	0,839	0,980	133,0	2,896	0,733
CWZ H ₂ O ₂	40	233	0,008	0,442	0,658	24,0	0,435	0,685
CWZ NH ₃	90	466	0,108	0,999	0,948	88,0	0,483	0,842
CWZ N ₂	60	481	0,040	1,002	0,905	201,0	0,244	0,634

**Rysunek 5.45**

Wpływ rozpuszczalności adsorbentu na pojemność sorpcyjną węgla: (x), CWZ; (□), CWZ dem; (◇), CWZ HNO₃; (△), CWZ H₂O₂; (*), CWZ NH₃; (●), CWZ N₂.

i wzrostem rozpuszczalności związku. Trudno jest więc jednoznacznie określić która z cech, pK_a czy wymiary cząsteczki zdecydowały o większej adsorpcji PNF na węglach CWZ w porównaniu do DCF w niniejszej pracy.

VI. DYSKUSJA WYNIKÓW BADAŃ

W przeprowadzonych badaniach podjęto próbę wyjaśnienia mechanizmu procesu adsorpcji związków organicznych z roztworów wodnych na węglach aktywnych. Przeanalizowano przebieg adsorpcji modelowych związków o stosunkowo dużych masach cząsteczkowych na węglach aktywnych o rozwiniętej strukturze mezoporów. Do badań wytypowano czerwień Kongo, cyjanokobalaminę i kwasy huminowe. Drugą grupę badanych substancji były pochodne fenolu (2- i 4-chlorofenol, 2,4-dichlorofenol, 2,4,6-trichlorofenol i 4-nitrofenol), których adsorpcję z roztworów wodnych prowadzono na mikroporowatych węglach aktywnych o zróżnicowanym charakterze chemicznym powierzchni.

W pierwszym etapie badań przygotowano adsorbenty o założonych właściwościach fizykochemicznych i strukturze porowatej. Etap ten obejmował preparatykę mezoporowatych węgla aktywnych i modyfikację charakteru chemicznego powierzchni mikroporowatego węgla aktywnego.

Jako surowce do otrzymywania węgla mezoporowatych wybrano węgiel brunatny z odkrywki Lubstów, węgiel płomienny z kopalni Kazimierz-Juliusz i węgiel gazowy z kopalni Szczygłowice. Zastosowana metoda preparatyki węgla aktywnych obejmowała karbonizację i aktywację parą wodną węgla dotowanych metalami. Materiał wyjściowy wzbogacono związkami metali na drodze wymiany jonowej i impregnacji.

Metodę wymiany jonowej wstępnie zastosowano dla węgla brunatnego, który posiada naturalne własności jonowymienne. Badania struktury porowatej otrzymanych węgla aktywnych (*Tabela 5.4*) wykazały, że wprowadzenie wapnia i żelaza metodą podwójnej wymiany jonowej promuje rozwijanie w procesie aktywacji parą wodną struktury mezoporowatej.

Zastosowanie wymiany jonowej w przypadku węgla kamiennych wymagało wygenerowania grup jonowymiennych na powierzchni tych węgla. W tym celu węgle wyjściowe poddano utlenianiu kwasem azotowym i sulfonowaniu kwasem siarkowym. Przedstawione w *Tabeli 5.7* wyniki badań struktury porowatej otrzymanych węgla aktywnych pokazują, że produkty aktywacji węgla kamiennych dotowanych związkami Ca i Fe są materiałami o bardzo dobrze rozwiniętej strukturze mezoporowatej. Objętość mezoporów wzrosła z 0,072 cm³/g dla węgla SA do 0,435 cm³/g i 0,496 cm³/g dla węgla SA/N/CaFe i SA/S/CaFe, a w przypadku węgla płomiennego z 0,185 cm³/g dla KJA do 0,403 cm³/g i 0,427 cm³/g dla węgla KJA/S/CaFe i KJA/N/CaFe. Zaobserwowano również, że generowanie grup jonowymiennych jest istotnym czynnikiem wpływającym na szerokość porów. W węglach aktywnych otrzymanych z węgla sulfonowanego i dotowanego związkami Ca i Fe występują głównie mezopory od 2 do 10 nm, a otrzymanych z węgla utlenionego i dotowanego Ca i Fe dominują większe mezopory od 10 do 50 nm.

Innym sposobem zastosowanym do otrzymywania węgla aktywnych o rozwiniętej strukturze mezoporów była karbonizacja i aktywacja węgla impregnowanych związkami metaloorganicznymi tytanu, itru i ceru. Otrzymane węgle aktywne charakteryzują się jednak znacznie mniejszym udziałem mezoporów (*Tabela 5.9*) w porównaniu do węgla aktywnych otrzymanych z materiałów dotowanych związkami Ca i Fe (*Tabela 5.7*). Przyczyną ograniczenia rozwoju mezoporów może być dystrybucja metalu. Metoda wymiany jonowej zapewnia jednorodną dystrybucję metalu (*Rysunek 5.7 i 5.9*) natomiast w węglach impregnowanych obserwuje się wyraźnie niejednorodną dystrybucję metalu (*Rysunek 5.11*). Ponadto w procesie karbonizacji i aktywacji węgla impregnowanych związkami Y i Ce zachodzi proces katalitycznej grafityzacji, hamujący rozwój porowatości.

Węgle aktywne o różnym charakterze chemicznym powierzchni otrzymano z mikroporowatego węgla aktywnego CWZ poddając wyjściowy materiał utlenianiu HNO_3 i H_2O_2 , demineralizacji, amonizacji i wygrzewaniu w atmosferze azotu. Z wyjątkiem utleniania HNO_3 , zastosowane metody obróbki węgla aktywnego zasadniczo nie wpłynęły na teksturę porowatą, ale spowodowały zmianę charakteru chemicznego powierzchni węgla.

Największe zmiany w zawartości grup funkcyjnych na powierzchni węgla i degradację struktury porowatej spowodowało utlenianie kwasem azotowym. W przypadku pozostałych modyfikacji, zmianie charakteru chemicznego powierzchni towarzyszyły niewielkie zmiany w porowatości (*Tabele 5.10 i 5.11*). Utlenianie HNO_3 i H_2O_2 obniżyło pH_{PZC} z 8,28 do, odpowiednio, 4,26 i 5,85 oraz zwiększyło ilość kwasowych grup funkcyjnych na powierzchni węgla. Również demineralizacja obniżyła pH_{PZC} , wynikało to jednak z eliminacji alkalicznych składników substancji mineralnej, a nie z wygenerowania tlenowych grup funkcyjnych na powierzchni. Procesy amonizacji i wygrzewania w inertej atmosferze podwyższyły pH_{PZC} z 8,28 do, odpowiednio, 9,77 i 10,08. Równocześnie zaobserwowano spadek ilości kwasowych grup funkcyjnych i niewielki wzrost ilości grup zasadowych w węglu po amonizacji.

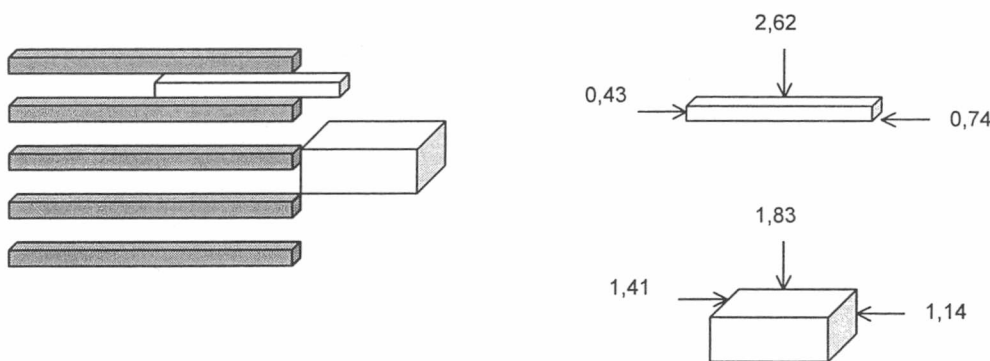
Zasadnicza część pracy dotyczyła badań procesu adsorpcji związków organicznych z roztworów wodnych na otrzymanych w pierwszym etapie pracy węglach aktywnych. Jako modelowe związki organiczne zastosowano kwasy huminowe pochodzenia węglowego, czerwien Kongo, cyjanokobalaminę i pochodne fenolu (2-chlorofenol, 4-chlorofenol, 4-nitrofenol, 2,4-dichlorofenol i 2,4,6-trichlorofenol). Węgle aktywne o największym udziale mezoporów (KJA/Ti, KJA/S/CaFe, KJA/N/CaFe, SA/S/CaFe, SA/N/CaFe) stosowano do adsorpcji czerwieni Kongo i cyjanokobalaminy. Procesy adsorpcji kwasów huminowych prowadzono na węglach aktywnych charakteryzujących się największą objętością mezoporów o szerokości 10-50 nm (SA/N/CaFe, SA/N/CaFe_{dem}). Na węglach o zmodyfikowanym charakterze chemicznym powierzchni przeprowadzono procesy adsorpcji pochodnych fenolu.

Adsorpcję czerwieni Kongo i witaminy B₁₂ opisują te same równania matematyczne: równanie kinetyczne drugiego rzędu i równanie Langmuira. Przebieg procesu adsorpcji na węglach KJA/S/CaFe i SA/S/CaFe oraz węglach KJA/N/CaFe i SA/N/CaFe jest podobny, co można wytłumaczyć podobieństwem w strukturze porowatej par tych węgli (*Rysunek 5.5*)

Zarówno dla CK jak i witaminy B₁₂ zaobserwowano wzrost stopnia usunięcia z roztworu w kierunku KJA/Ti < KJA/S/CaFe, SA/S/CaFe < KJA/N/CaFe, SA/N/CaFe. To odpowiada wzrastającej objętości mezoporów o szerokości 10-50 nm. Stopień usunięcia tych związków na tych samych węglach był różny. Generalnie efektywniej była usuwana czerwień Kongo.

Stwierdzono, że im większy jest udział mezoporów o szerokości 10-50 nm, tym krótszy jest czas osiągania stanu równowagi procesu. Układ witamina B₁₂/węgiel aktywny osiąga szybciej stan równowagi niż CK/węgiel aktywny. Fakt, że witamina B₁₂ jest adsorbowana w mniejszej ilości w krótszym czasie w porównaniu z CK wynika z różnicy ich mas cząsteczkowych i wymiarów. W procesie adsorpcji z roztworów wodnych związki o większej masie cząsteczkowej wykazują większe powinowactwo do powierzchni adsorbentu [185]. Objętość porów w węglu aktywnym dostępna dla cząsteczek o dużych wymiarach przestrzennych będzie mniejsza niż dla małych cząsteczek. *Rysunek 6.1* obrazuje zależność dostępności porów dla cząsteczek o różnych wymiarach przestrzennych. Zatem cząsteczka witaminy B₁₂, która ma większą masę cząsteczkową szybciej się zaadsorbuje, ale ze względu na jej budowę objętość porów dostępna dla tej cząsteczki będzie mniejsza.

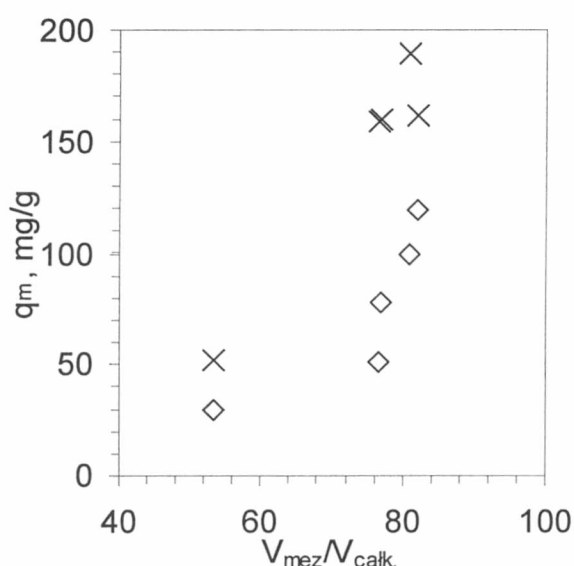
Model dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej również pokazuje, że adsorpcja witaminy B₁₂ przebiega szybciej niż adsorpcja CK. W przypadku witaminy B₁₂ tylko dyfuzja wewnątrzcząsteczkowa determinuje szybkość adsorpcji, a dla CK zarówno dyfuzja wewnątrzcząsteczkowa jak i transport na granicy faz wpływają na szybkość adsorpcji. Jednakże głównym czynnikiem limitującym szybkość adsorpcji obydwóch barwników jest dyfuzja cząsteczek w wąskich mezoporach.



Rysunek 6.1

Model adsorpcji cząsteczek o różnych wymiarach przestrzennych.

Jak wykazano, równowagową adsorpcję czerwieni Kongo i witaminy B₁₂ dobrze opisuje równanie Langmuira ($R^2=0,947-0,999$). Adsorbowane cząsteczki tych związków tworzą monowarstwę na powierzchni węgla. Pojemność sorpcyjna badanych węgli aktywnych jest niższa względem witaminy B₁₂ ze względu na większe wymiary i budowę przestrzenną cząsteczki w porównaniu do CK. Zarówno dla CK jak i witaminy B₁₂ istnieje prawie liniowa zależność pomiędzy pojemnością sorpcyjną a udziałem mezoporów ($V_{\text{mez}}/V_{\text{całk.}}$), *Rysunek 6.2*. Węgiel KJA/Ti odznaczający się najmniejszym udziałem mezoporów ma najniższą pojemność sorpcyjną. Podczas gdy węgle aktywne otrzymane na drodze aktywacji węgli utlenionych i dotowanych związkami Ca i Fe mają największy udział mezoporów i wykazują największą pojemność sorpcyjną.



Rysunek 6.2

Zależność pojemności sorpcyjnej od udziału objętości mezoporów do objętości całkowitej porów.
◇, witamina B₁₂; ×, czerwień Kongo.

Badania wpływu siły jonowej na adsorpcję czerwieni Kongo wykazały, że proces adsorpcji dużych cząsteczek zależy głównie od dystrybucji szerokości porów dostępnych dla tych cząsteczek, chociaż nie należy zaniedbywać wpływu oddziaływań elektrostatycznych.

Proces adsorpcji kwasów huminowych podobnie jak adsorpcja czerwieni Kongo i witaminy B₁₂, lepiej opisywane są przez równanie kinetyczne drugiego niż pierwszego rzędu. Model dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej wykazał, że o adsorpcji kwasów decyduje nie tylko dyfuzja wewnątrzcząsteczkowa, ale również transport na granicy faz. Cząsteczki kwasów huminowych posiadają większy niż barwniki ciężar cząsteczkowy. Na podstawie badań adsorpcji witaminy B₁₂ należałoby się zatem spodziewać, że transport na granicy faz nie będzie miał znaczenia w adsorpcji kwasów. Tak jednak nie jest. Wynika to z faktu, że kwasy huminowe są niejednorodne pod względem wymiarów cząsteczek i w rzeczywistości

składają się z frakcji o różnych ciężarach cząsteczkowych. Złożony skład kwasów huminowych jest najprawdopodobniej również przyczyną innego, niż u barwników, kształtu nadmiarowych izoterm adsorpcji, co sugeruje odmienny przebieg adsorpcji. Adsorpcję kwasów interpretowano w oparciu o równanie Freundlicha, a nie o monowarstwowy model Langmuira. Zaobserwowano, że lepiej adsorbowane są kwasy, w których przeważają frakcje o małych ciężarach cząsteczkowych (*Rysunek 5.36*). Badania wpływu pH roztworu na proces adsorpcji kwasów huminowych wykazały, że adsorpcja maleje ze spadkiem pH. Jest to spowodowane najprawdopodobniej zmniejszeniem objętości porów dostępnych dla cząsteczek kwasów wykazujących tendencję do tworzenia koagulatów w miarę obniżania pH roztworu.

Wpływ charakteru chemicznego na procesy adsorpcji związków organicznych zbadano stosując jako adsorbaty mono-, di-, i trichlorofenole oraz nitrofenol. Przeprowadzone badania wykazały, że adsorpcję pochodnych fenolu na mikroporowatych węglach aktywnych o zróżnicowanym charakterze chemicznym powierzchni, dobrze opisują równanie kinetyczne drugiego rzędu i równanie Langmuira. Ze wzrostem rozpuszczalności adsorbatu maleje stała szybkości równania kinetycznego drugiego rzędu oraz pojemność sorpcyjna wyznaczona z równania Langmuira.

Przeprowadzone badania wykazały, że pojemność sorpcyjna węgla aktywnego zależy od rodzaju podstawnika w pierścieniu i miejsca podstawienia. Porównując adsorpcję PNF i PCF, a więc związków które mają różne podstawniki w takiej samej pozycji, stwierdzono, że w zakresie stężeń C_L (*Tabela 5.23*) PNF jest adsorbowany efektywniej na węglach nie utlenianych. Natomiast przy wyższych stężeniach, gdy obserwuje się gwałtowny wzrost adsorpcji, lepiej adsorbuje się PCF. Srivastava i inni [186] również zaobserwowali większą adsorpcję PNF w porównaniu do PCF. Natomiast Haghseresht i inni [116] badając adsorpcję PNF i PCF stwierdzili większą adsorpcję PCF tłumacząc to mniejszą objętością molową tej cząsteczki. Podczas gdy Deryło-Marczewska i inni [187] nie zaobserwowali żadnej różnicy w adsorpcji PNF i PCF na granulowanych węglach aktywnych.

Grupa NO_2 jest bardziej elektroujemna niż Cl, a zatem większe powinowactwo do hydrofobowej powierzchni będzie wykazywał PNF. Ponadto, PNF charakteryzuje się mniejszą zdolnością do tworzenia wiązań wodorowych. Na tej podstawie można wytłumaczyć zjawisko słabszej adsorpcji PCF w porównaniu do PNF na węglach utlenianych i większej adsorpcji przy wyższych stężeniach równowagowych. Zwiększenie ilości kwasowych grup tlenowych zmniejsza gęstość elektronową pierścienia utrudniając tworzenie wiązań π - π w procesie adsorpcji na węglach utlenianych [114,125]. Jeżeli natomiast silny wzrost adsorpcji fenoli przy wyższych stężeniach wynika z adsorpcji wielowarstwowej, to większa zdolność do tworzenia wiązań wodorowych może sprzyjać temu zjawisku. Inną przyczyną niższej adsorpcji PNF na węglach CWZ H_2O_2 i CWZ HNO_3 może być adsorpcja

wody na grupach karboksylowych. Franz i inni [183] zasugerowali, że tworzące się klastery z zaadsorbowanych na grupach karboksylowych cząsteczek wody utrudniają migrację cząsteczek fenolu do mniejszych porów i przez to zmniejszają dostępność do miejsc adsorpcji znajdujących się na warstwach grafenowych. Już przy interpretacji kształtów izoterm adsorpcji założona została preferencyjna adsorpcja cząsteczek wody na grupach tlenowych. Jeżeli przyjrzymy się adsorpcji na węglach utlenianych (*Rysunki 5.40c,d-5.44c,d*) badanych w pracy fenoli, to można zaobserwować, że cząsteczki PCF i OCF adsorbują się znacznie lepiej na węglach utlenianych w porównaniu do pozostałych fenoli. Cząsteczki monochlorofenoli posiadają najmniejszy promień efektywny (0,783 nm) jest więc możliwe, że zaadsorbowane cząsteczki wody nie ograniczają dostępu do wnętrza porów mniejszym cząsteczkom (OCF i PCF), utrudniając migrację cząsteczkom o większych wymiarach (PNF, DCF i TCF).

Na podstawie adsorpcji OCF i PCF określono wpływ położenia podstawnika w pierścieniu na proces adsorpcji. W zakresie stężeń (do 125 mg/dm³) odpowiadających izotermie typu Langmuira lepiej adsorbuje się PCF. Natomiast przy wyższych stężeniach wyraźnie zwiększa się adsorpcja OCF. Masa cząsteczkowa tych związków jest taka sama. Przypisany im jest taki sam promień efektywny. Różnią się rozpuszczalnością i pK_a. W zakresie stężeń C_L adsorpcja maleje ze wzrostem rozpuszczalności związku (*Rysunek 5.45*). Inne zachowanie przy wyższych stężeniach należy wytłumaczyć większą zdolnością do tworzenia wiązań wodorowych przez cząsteczki, które posiadają podstawnik w pozycji orto [173]. Khan i inni [115] nie odnotowali prawie żadnej różnicy w adsorpcji OCF i PCF na węglu aktywnym, ale zaobserwowali większą adsorpcję m-chlorofenolu. Różnice w adsorpcji autorzy uzasadnili mniejszą rozpuszczalnością m-chlorofenolu. Również Zheng i inni [188] nie zaobserwowali wpływu miejsca podstawnika na adsorpcję chlorofenoli na chitosanie.

W celu określenia czy wzrost adsorpcji po osiągnięciu plateau jest wynikiem reorientacji cząsteczek czy adsorpcją wielowarstwową przeanalizowano obliczony ze wzoru 5.4 stopień pokrycia powierzchni θ (*Tabela 5.23*) przez cząsteczki fenoli przy założeniu, że cząsteczki mają kształt sferyczny i są ściśle upakowane [127].

$$\theta = (q_m \cdot \sigma \cdot N_A) / M_W \cdot S_{BET} \quad (5.4)$$

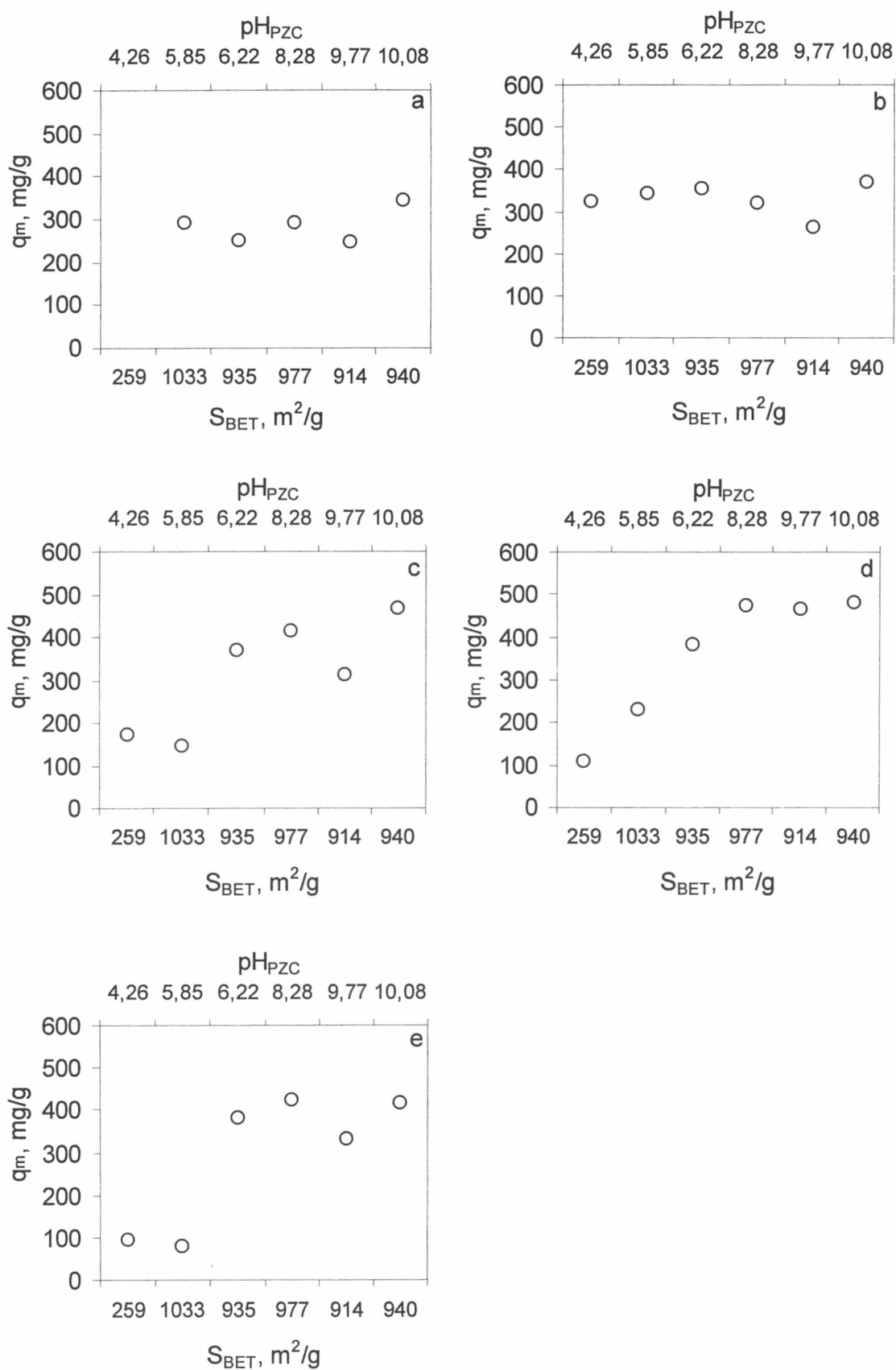
gdzie N_A -liczba Avogadro, M_W -masa molowa (g/mol), q_m-maksymalna pojemność sorpcyjna z równania Langmuira (mg/g), σ - powierzchnia siadania cząsteczki [nm²/mol], S_{BET} – powierzchnia właściwa węgla (m²/g). Z wyjątkiem OCF i adsorpcji na węglach utlenianych, stopień pokrycia powierzchni jest wysoki wskazując na zapelnienie całej powierzchni. Przy tak wysokim wysyceniu powierzchni zmiana kierunku ułożenia jest utrudniona, należy więc sądzić, że wzrost adsorpcji w zakresie wyższych stężeń jest efektem tworzenia się wielu warstw adsorpcyjnych. Niski stopień pokrycia dla OCF może wynikać z dużej zdolności tego związku do tworzenia wiązań wodorowych w wyniku czego adsorpcja wielowarstwowa zachodzi szybciej [173].

Na *Rysunkach* 6.3 i 6.4 przedstawiono zależność pojemności sorpcyjnej q_m dla węgla CWZ w funkcji pH_{PZC} i S_{BET} . Nie obserwuje się prostej zależności co sugeruje, że wpływ struktury porowatej i struktury chemicznej powierzchni jest w złożony sposób ze sobą powiązany. Zauważalna jest tendencja wzrostu pojemności w miarę zwiększania pH_{PZC} węgla dla DCF, TCF, PNF. Związki te charakteryzują się dużo mniejszą, w porównaniu do monochlorofenoli, rozpuszczalnością (*Tabela* 5.12), a zatem zwiększanie hydrofobowości powierzchni będzie sprzyjało adsorpcji.

Substancja mineralna jest składnikiem niepożądanym w węglu aktywnym [7]. Stąd pierwszym sposobem modyfikacji węgla CWZ była demineralizacja za pomocą kwasów HCl i HF. Jak widać nie miało to pozytywnego wpływu na proces adsorpcji badanych w pracy związków fenoli. Tylko w przypadku adsorpcji PCF obserwuje się niewielki wzrost adsorpcji. W pozostałych przypadkach adsorpcja na węglu aktywnym po demineralizacji była mniejsza niż na węglu wyjściowym. Może to wynikać zarówno z obniżenia wartości pH_{PZC} jak i zmniejszenia powierzchni właściwej węgla.

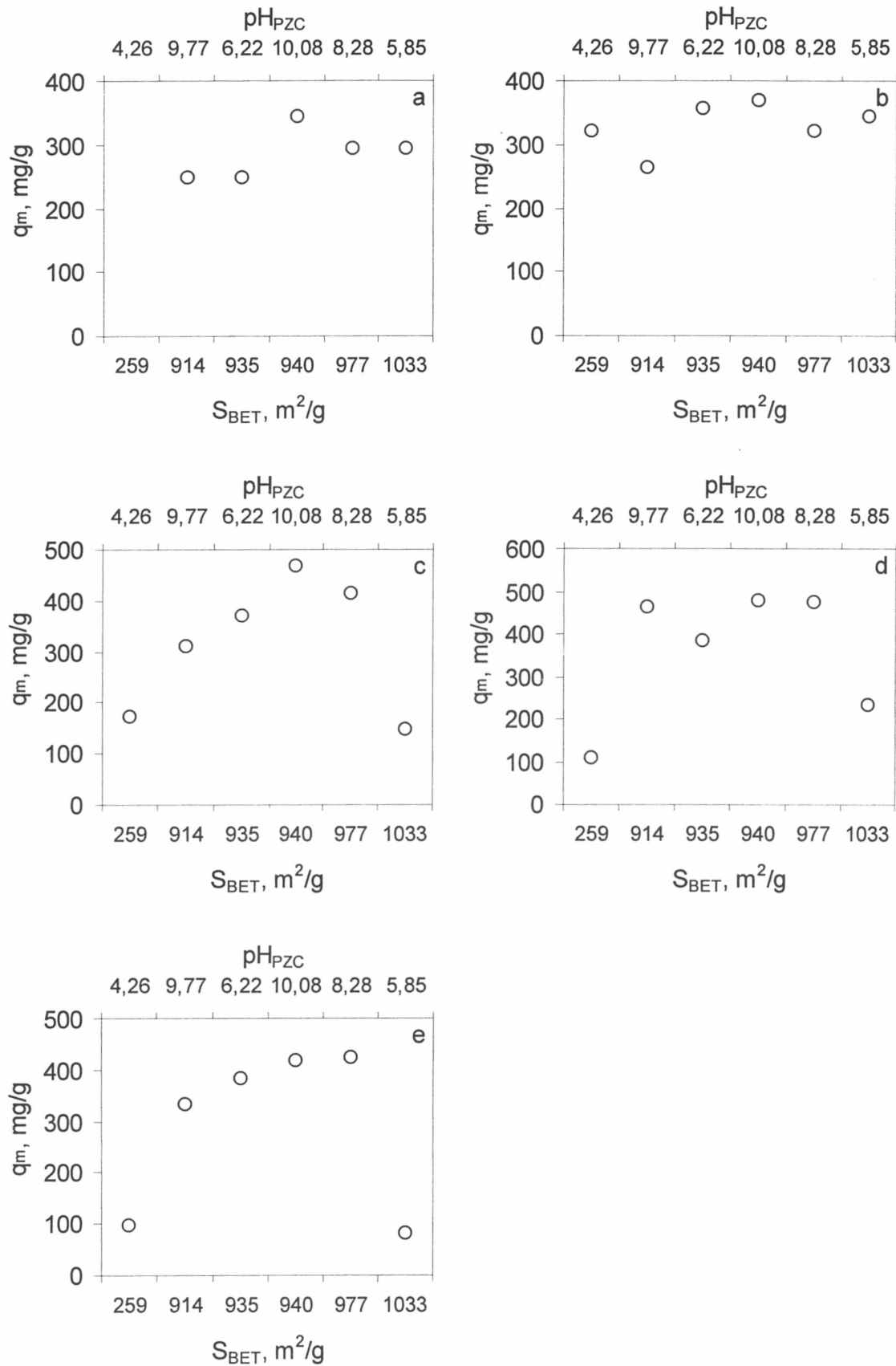
Utlenianie kwasem azotowym w dużym stopniu zmieniło charakter chemiczny i strukturę porowatą węgla aktywnego. Adsorpcja OCF, PCF i TCF na tym węglu była najmniejsza. W przypadku adsorpcji PNF i DCF jeszcze słabszą adsorpcją, niż węgiel CWZ HNO_3 , odznaczał się węgiel CWZ H_2O_2 , który charakteryzował się najlepiej rozwiniętą powierzchnią porów. To wskazuje, że wzrost ilości grup karboksylowych i karbonylowych nie zwiększa zdolności sorpcyjnej wobec fenoli utlenianych węgli aktywnych. Według wielu autorów [100,124,181,182,183] wprowadzanie tlenowych grup funkcyjnych zmniejsza gęstość elektronową warstw grafenowych powodując spadek adsorpcji fenoli, który jest efektem oddziaływań dyspersyjnych pomiędzy elektronami π pierścienia fenyłowego a elektronami π struktury grafenowej węgla aktywnego.

Zakładając, że o adsorpcji fenoli decydują zasadowe grupy funkcyjne, to węgiel CWZ NH_3 powinien posiadać najwyższą pojemność sorpcyjną, z uwagi na najwyższą ilość tych grup. Jednakże, przeprowadzone badania wykazały, że węgiel ten posiada słabsze właściwości sorpcyjne wobec fenoli w porównaniu z węglem wyjściowym. Obecność zasadowych grup zwiększa wydajność adsorpcję anionów, ponieważ jednak w niniejszej pracy adsorbowano związki fenolu w postaci niejonowej, to wprowadzenie grup azotowych zmniejszyło gęstość elektronową struktury grafenowej przyczyniając się do spadku adsorpcji, podobnie jak miało to miejsce dla węgla utlenionego [100]. Chociaż w tym przypadku spadek adsorpcji może być też związany z obniżeniem powierzchni właściwej węgla.



Rysunek 6.3

Zależność q_m od pH_{PZC} a, OCF; b, PCF; c, DCF; d, TCF; e, PNF na węglach CWZ.



Rysunek 6.4

Zależność q_m od S_{BET} a, OCF; b, PCF; c, DCF; d, TCF; e, PNF na węglach CWZ.

Największą pojemność sorpcyjną wobec wszystkich badanych fenoli wykazuje węgiel CWZ N₂, charakteryzujący się najwyższą wartością pH_{PZC} i najniższą zawartością tlenu. Eliminacja heteroatomów podczas wygrzewania węgla w atmosferze inertej zwiększa gęstość π -elektronów warstwy grafenowej, a to pozytywnie wpływa na zwiększenie pojemności sorpcyjnej wobec fenoli [100].

Poznanie wpływu charakteru chemicznego powierzchni węgla aktywnego na adsorpcję związków organicznych z roztworów wodnych ma duże znaczenie praktyczne. Jest bardzo istotne dla optymalizacji właściwości fizykochemicznych i struktury porowatej adsorbentu stosowanych do usuwania z wody określonych mikrozanieczyszczeń. Typowe modyfikacje charakteru chemicznego węgla wpływają zarówno na oddziaływania elektrostatyczne jak i dyspersyjne. Utlenianie nie tylko obniżyło pH_{PZC}, ale również obniżyło potencjał adsorpcyjny poprzez zmniejszanie gęstości π -elektronów warstwy grafenowej. I odwrotnie, usunięcie elektroujemnych tlenowych grup funkcyjnych z powierzchni węgla, nie tylko podwyższyło pH_{PZC}, ale zwiększyło dyspersyjny potencjał adsorpcyjny przez zwiększenie gęstości π -elektronowej. Niestety niektóre procesy modyfikacji charakteru chemicznego wpłynęły również na strukturę porowatą węgla. To sprawia, że nie można całkowicie pominąć wpływu zmiany struktury kapilarnej będącej ubocznym efektem stosowanych technik modyfikacji. W celu głębszego poznania procesu adsorpcji fenoli na węglach aktywnych należałoby proces prowadzić z zastosowaniem innego niż woda rozpuszczalnika, który na przykład nie tworzy wiązań wodorowych z adsorbentem.

VII. WNIOSKI

1. W wyniku przeprowadzonych badań opracowano nową metody wytwarzania węgla aktywnych o rozwiniętej strukturze mezoporów z nisko uwęglonych węgla kamiennych. Istota opracowanej oryginalnej metody polegała na karbonizacji i aktywacji parą wodną węgla dotowanych, na drodze podwójnej wymiany jonowej, jonami wapnia i żelaza. Wymiana jonowa wymagała wygenerowania na powierzchni węgla kamiennych grup jonowymiennych. W tym celu węgiel wyjściowy utleniano kwasem azotowym lub sulfonowano kwasem siarkowym.
2. Węgla aktywne wytwarzane z węgla dotowanych związkami Ca i Fe charakteryzują się bardzo dobrze rozwiniętą strukturą mezoporowatą. Objętość mezoporów mieści się w zakresie $0,403 \text{ cm}^3/\text{g}$ do $0,495 \text{ cm}^3/\text{g}$ i stanowi 80 % całkowitej objętości porów.
3. Sposób generowania grup jonowymiennych wpływa na szerokość mezoporów. W węglach aktywnych z węgla sulfonowanych i dotowanych związkami Ca i Fe przeważają mezopory o szerokości 2-10 nm. Szersze mezopory od 10 do 50 nm dominują w strukturze porowatej węgla aktywnych otrzymanych z węgla utlenionych i dotowanych Ca i Fe.
4. Modyfikacja węgla wyjściowego polegająca na impregnacji związkami metaloorganicznymi itru, ceru i tytanu jest mniej efektywna w rozwijaniu w procesie aktywacji struktury mezoporów niż dotowanie związkami Ca i Fe na drodze wymiany jonowej. Węgla aktywne z węgla impregnowanych związkiem tytanu charakteryzują się najlepiej rozwiniętą strukturą mezoporów.
5. Modyfikacja mikroporowatego węgla aktywnego za pomocą HNO_3 i H_2O_2 zwiększyła kwasowy charakter powierzchni węgla, natomiast amonizacja i wygrzewanie w atmosferze inertej zwiększyły zasadowy charakter powierzchni. Z wyjątkiem utleniania kwasem azotowym, przeprowadzone modyfikacje nieznacznie wpłynęły na teksturę porowatą węgla aktywnego.
6. Czas potrzebny na osiągnięcie stanu równowagi w procesie adsorpcji czerwieni Kongo, cyjanokobalaminy i kwasów huminowych na mezoporowatych węglach aktywnych maleje ze wzrostem objętości mezoporów o szerokości 10 – 50 nm. Procesy adsorpcji czerwieni Kongo i cyjanokobalaminy lepiej opisuje równanie Langmuira, a procesy adsorpcji kwasów huminowych równanie Freundlicha. Pojemność sorpcyjna węgla aktywnych względem tych związków rośnie ze wzrostem objętości i udziału mezoporów w strukturze porowatej.
7. O szybkości procesu adsorpcji czerwieni Kongo i kwasów huminowych decydują zarówno dyfuzja na granicy faz jak i w makro- i mezoporach, podczas gdy szybkość adsorpcji cyjanokobalaminy zależy wyłącznie od dyfuzji w porach.

8. Pojemność sorpcyjna mezoporowatych węgli aktywnych jest większa względem kwasów huminowych, w składzie których przeważają frakcje o mniejszym ciężarze cząsteczkowym. Adsorpcja kwasów huminowych maleje ze spadkiem pH roztworu.
9. Charakter chemiczny powierzchni węgla aktywnego w większym stopniu wpływa na adsorpcję pochodnych fenolu niż struktura porowata. Zwiększająca się zasadowość powierzchni zwiększa adsorpcję fenoli. Węgiel aktywny po wygrzewaniu w atmosferze inertej odznacza się najwyższą pojemnością sorpcyjną względem fenoli. Najmniej efektywne w usuwaniu fenoli są węgle po utlenianiu kwasem azotowym lub nadtlutlenkiem wodoru.
10. W przedziale niskich stężeń fenoli (do około 100 g/dm³), proces adsorpcji zachodzi zgodnie z monowarstwowym modelem Langmuira. W przedziale wyższych stężeń fenole wykazują tendencję do adsorpcji wielowarstwowej.
11. Wyznaczona z równania Langmuira pojemność sorpcyjna węgli aktywnych względem monopodstawionych fenoli (OCF, PCF, PNF) zależy od rodzaju podstawnika i miejsca położenia w cząsteczce. W zakresie niskich stężeń równowagowych ze wzrostem liczby atomów chloru w cząsteczce adsorpcja chlorofenoli maleje.
12. Proces adsorpcji badanych związków organicznych lepiej opisuje równanie kinetyczne drugiego niż pierwszego rzędu. Współczynniki dopasowania mieszczą się w przedziale 0,980-1,000. Badania kinetyki w oparciu o model dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej wykazały, że etapem limitującym szybkość adsorpcji jest dyfuzja cząsteczek w porach o najmniejszych dostępnych dla cząsteczek adsorbentu porach.

VIII. WYKAZ LITERATURY CYTOWANEJ

- [1] Stoeckli H.F., Microporous carbons and their characterization: the present state of the art. Carbon 1990,28,1-8.
- [2] Marsh H., Heintz E.A., Rodriguez-Reinoso F., Introduction to Carbon Technologies, University of Alicante, 1997.
- [3] Figueiredo J.L., Pereira M.F.R., Freitas M.M.A., Orfao J.J.M., Modification of the surface chemistry of activated carbons. Carbon 1999,37,1379-1389.
- [4] Boehm H.P., Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. Carbon 1994,32,759-769.
- [5] Teng H., Wang S.C., Preparation of porous carbons from phenol-formaldehyde resins with chemical and physical activation. Carbon 2000,38,817-824.
- [6] Jankowska H., Świątkowski A.I., Choma J., Węgiel Aktywny, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 1985.
- [7] Julien F., Baudu M., Mazet M., Relationship between chemical and physical surface properties of activated carbon. Water Research 1998,32,3414-3424.
- [8] Gergova K., Eser S., Effects of activation method on the pore structure of activated carbons from apricot stones. Carbon 1996, 34, 879-888.
- [9] Razvigorova M., Budinova T., Petrov N., Minkova V., Purification of water by activated carbons from apricot stones, lignites and anthracite. Water Research 1998,32,2135-2139.
- [10] Usmani T.H., Ahmed T.W., Ahmed S.Z., Yousufzai A.H.K., Preparation and characterization of activated carbon from a low rank coal. Carbon 1996,34,77-82.
- [11] Aygun A., Yenisoay-Karakas S., Duman I., Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties. Microporous and Mesoporous Materials 2003,66,189-195.
- [12] Laszlo K., Tombacz E., Josepovits K., Erdohelyi A., Surface chemistry of porous carbons derived from polyethyleneterephthalate by nitric acid treatment. Proceedings of Conference Carbon 2003,CD-ROM,Oviedo.
- [13] Oya A., Yoshida S., Alcaniz-Monge J., Linares-Solano A., Formation of mesopores in phenolic resin-derived carbon fiber by catalytic activation using cobalt. Carbon 1995,33,1085-1090.
- [14] Kyotani T., Control of structure in carbon. Carbon 2000,38,269-286.
- [15] Manchon-Vizuet E., Macias-Garcia A., Gisbert A.N., Fernandez-Gonzalez C., Gomez-Serrano V., Preparation of mesoporous and macroporous materials from rubber of tyre wastes. Microporous and Mesoporous Materials 2004,67,35-41.
- [16] Allen J.L., Gatz J.L., Eklund P.C., Applications for activated carbons from used tires: butane working capacity. Carbon 1999,37,1485-1489.
- [17] Nagano S., Tamon H., Adzumi T., Nakagawa K., Suzuki T., Activated carbon from municipal waste. Carbon 2000,38,915-920.
- [18] Namasivayam C., Kavitha D., Removal of Congo Red from water by adsorption onto activated carbon prepared from coir pith, an agricultural solid waste. Dyes and Pigments 2002,54,47-58.

- [19] Malik P.K., Use of activated carbons prepared from sawdust and rice-husk for adsorption of acid dyes: a case study of Acid Yellow 36. *Dyes and Pigments* 2003,56,239-249.
- [20] Radovic L.R., Moreno-Castilla C., Rivera-Utrilla J., Carbon materials as adsorbents in aqueous solution w: (ed. Radovic L.R.) *Chemistry and Physics of Carbon*, Volume 27, Marcel Decker, New York, Basel, 2001.
- [21] Ahmadpour A., Do D.D., The preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation. *Carbon* 1996,34,471-479.
- [22] Rodriguez-Reinoso F., Pastor A.C., Marsh H., Martinez M.A., Preparation of activated carbon cloths from viscous rayon. Part II: physical activation processes. *Carbon* 2000,38,379-395.
- [23] Macia-Agullo J.A., Moore B.C., Cazorla-Amoros D., Linares-Solano A., Activation of coal tar pitch carbon fibres: Physical activation vs. chemical activation. *Carbon* 2004,42,1367-1370.
- [24] Pis J.J., Fuertes A.B., Perez A.J., Lorenzana J.J., Mendioroz S., Pajares J.A., Modification of textural properties of Spanish coal-derived chars by activation with carbon dioxide. *Fuel Processing Technology* 1990,24,305-310.
- [25] Chang C.F., Chang C.Y., Tsai W.T., Effects of burn-off and activation temperature on preparation of activated carbon from corn cob agrowaste by CO₂ and steam. *Journal of Colloid and Interface Science* 2000,232,45-49.
- [26] Brunner P.H., Roberts P.V., The significance of heating rate on char yield and char properties in the pyrolysis of cellulose. *Carbon* 1980,18,217-224.
- [27] Pastor A.C., Rodriguez-Reinoso F., Marsh H., Martinez M.A., Preparation of activated carbon cloths from viscous rayon. Part I. Carbonization procedures. *Carbon* 1999,37,1275-1283.
- [28] Wilson J., Active carbons from coals. *Fuel* 1981,60,823-831.
- [29] Arenas E., Chejne F., The effect of the activating agent and temperature on the porosity development of physically activated coal chars. *Carbon* 2004,42,2451-2455.
- [30] Walker P.L., Development of physically activated carbons: use of CO₂ versus H₂O as activating agent. *Carbon* 1996,34,1297-1299.
- [31] Ryu Z., Rong H., Zheng J., Wang M., Zhang B., Microstructure and chemical analysis of PAN-based activated carbon fibers prepared by different activation methods. *Carbon* 2002,40,1131-1150.
- [32] Rodriguez-Reinoso F., Martin-Martinez J.M., Molina-Sabio M., Perez-Lledo I., Prado-Burguete C., A comparison of the porous texture of two CO₂ activated botanic materials. *Carbon* 1985,23,19-24.
- [33] Hu Z., Srinivasan M.P., Mesoporous high-surface-area activated carbon. *Microporous Mesoporous Materials* 2001,43,267-275.
- [34] Hu Z., Srinivasan M.P., Ni Y., Novel activation process for preparing highly microporous and mesoporous activated carbons. *Carbon* 2001,39,877-886.
- [35] Tamai H., Yoshida T., Sasaki M., Yasuda H., Dye adsorption on mesoporous activated carbon fiber obtained from pitch containing yttrium complex. *Carbon* 1999,37,983-989.
- [36] Hsieh C., Teng H., Influence of mesopore volume and adsorbate size on adsorption capacities of activated carbons in aqueous solutions. *Carbon* 2000,38,863-869.

- [37] Cazorla-Amoros D., Ribes-Perez D., Roman-Martinez M.C., Linares-Solano A., Selective porosity development by calcium-catalyzed carbon gasification. *Carbon* 1996,34,869-878.
- [38] Lebeda R., Skubiszewska-Zieba J., Grzegorzczak W., Effect of calcium catalyst loading procedure on the porous structure of active carbon from plum stones modified in the steam gasification process. *Carbon* 1998,36,417-425.
- [39] Liu Z., Ling L., Qiao W., Liu L., Effect of hydrogen on the mesopore development of pitch-based spherical activated carbon containing iron during activation by steam. *Carbon* 1999,37,2063-2066.
- [40] Marsh H., Rand B., The process of activation of carbons by gasification with CO₂ –II. The role of catalytic impurities. *Carbon* 1971,9,63-77.
- [41] Rodriguez-Reinoso F., Pastor A.C., Marsh., Martinez M.A., Preparation of activated carbon cloths from viscous rayon. Part II: physical activation processes. *Carbon* 2000,38,379-395.
- [42] Liu Z., Ling L., Qiao W., Lu C., Wu D., Liu L., Effects of various metals and their loading methods on the mesopore formation in pitch-based spherical activated carbon. *Carbon* 1999,37,1333-1335.
- [43] Liu Z., Ling L., Qiao W., Liu L., Preparation of pitch based spherical activated carbon with developed mesopore by the aid of ferrocene. *Carbon* 1999,37,663-667.
- [44] Yoshizawa N., Yamada Y., Furuta T., Shiraishi M., Kojima S., Tamai H., Yasuda H., Coal-based activated carbons prepared with organometallics and their mesoporous structure. *Energy and Fuels* 1997,11,327-330.
- [45] Yang J., Shen Z., Hao Z., Preparation of highly microporous and mesoporous carbon from the mesophase pitch and its carbon foams with KOH. *Carbon* 2004,42,1841-1885.
- [46] Tamai H., Kouzu M., Yasuda H., Preparation of highly mesoporous and high surface area activated carbons from vinylidene chloride copolymer containing yttrium acetylacetonate. *Carbon* 2002,40,1678-1681.
- [47] Ariyadejwanich P., Tanthapanichakoon W., Nakagawa K., Mukai S.R., Tamon H., Preparation and characterization of mesoporous activated carbon from waste tires. *Carbon* 2003,41,157-164.
- [48] Han S., Kim M., Hyeon T., Direct fabrication of mesoporous carbons using in-situ polymerized silica gel networks as a template. *Carbon* 2003,41,1525-1532.
- [49] Han S., Hyeon T., Novel silica-sol mediated synthesis of high surface area porous carbons. *Carbon* 1999,37,1645-1647.
- [50] Ehrburger P., Addoun A., Addoun F., Donnet J.B., Carbonization of coals in the presence of alkaline hydroxides and carbonates: Formation of activated carbons. *Fuel* 1986,65,1447-1449.
- [51] Caturla F., Molina-Sabio M., Rodriguez-Reinoso F., Preparation of activated carbon by chemical activation with ZnCl₂. *Carbon* 1991,29,999-1007.
- [52] Molina-Sabio M., Rodriguez-Reinoso F., Caturla F., Selles M.J., Porosity in granular carbons activated with phosphoric acid. *Carbon* 1995,33,1105-1113.
- [53] Toles C., Rimmer S., Hower J.C., Production of activated carbons from a Washington lignite using phosphoric acid activation. *Carbon* 1996,34,1419-1426.
- [54] Hussein M.Z., Tarmizi R.S.H., Zainal Z., Ibrahim R., Badri M., Preparation and characterization of activated carbons from oil palm shells. *Carbon* 1996,34,1447-1454.

- [55] Illan-Gomez M.J., Garcia-Garcia A., Salinas-Martinez de Lecea C., Linares-Solano A., Activated carbons from Spanish coal. 2. Chemical activation. *Energy and Fuels* 1996,10,1108-1114.
- [56] Otowa T., Nojima Y., Miyazaki T., Development of KOH activated high surface area carbon and its application to drinking water purification. *Carbon* 1997,35,1315-1319.
- [57] Guo Y., Yu K., Wang Z., Xu H., Effects of activation conditions on preparation of porous carbon from rice husk. *Carbon* 2000,41,1645-1687.
- [58] Kierzek K., Gryglewicz G., Machnikowski J., Some factors influencing porosity development during KOH activation of various precursors. *Karbo* 2004,1,47-51.
- [59] Molina-Sabio M., Rodriguez-Reinoso F., Caturla F., Selles M.J., Development of porosity in combined phosphoric acid-carbon dioxide activation. *Carbon* 1996,34,457-462.
- [60] Jagtoyen M., Derbyshire F.J., Activated carbons from yellow poplar and white oak by H_3PO_4 activation. *Carbon* 1998,36,1085-1097.
- [61] Benaddi H., Legras D., Rouzaud J.N., Beguin F., Influence of the atmosphere in the chemical activation of wood by phosphoric acid. *Carbon* 1998,36,306-309.
- [62] Rodriguez-Reinoso F., Molina-Sabio M., Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation: an overview. *Carbon* 1992,30,1111-1118.
- [63] Banasal R.C., Donnet J.P., Stoeckli F. *Active Carbon*, Marcel Dekker, New York, 1988.
- [64] Gomez-Serrano V., Piriz-Almeida F., Duran-Valle C.J., Pastor-Villegas J., Formation of oxygen structures by air activation. A study by FT-IR spectroscopy. *Carbon* 1999,37,1517-1528.
- [65] Vinke P., van der Eijk M., Verbree M., Voskamp A.F., van Bekkum H., Modification of the surfaces of a gas-activated carbon and a chemically activated carbon with nitric acid, hypochlorite and ammonia. *Carbon* 1994,32,675-686.
- [66] Salame I.I., Bandosz T.J., Surface chemistry of activated carbons: combining the results of temperature-programmed desorption, Boehm, and potentiometric titrations. *Journal of Colloid and Interface Science* 2001,240,252-258.
- [67] Moreno-Castilla C., Lopez-Ramon M.V., Carrasco-Marin F., Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation, *Carbon* 2000,38,1995-2001.
- [68] Moreno-Castilla C., Ferro-Garcia M.A., Joly J.P., Bautista-Toledo I., Carrasco-Marin F., Rivera-Utrilla J., Activated carbon surface modifications by nitric acid, hydrogen peroxide, and ammonium peroxydisulfate treatments. *Langmuir* 1995,11,4386-4392.
- [69] Choma J., Burakiewicz-Mortka W., Jaroniec M., Li Z., Klinik J., Monitoring changes in surface and structural properties of porous carbons modified by different oxidizing agents. *Journal of Colloid and Interface Science* 1999,214,438-446.
- [70] Moreno-Castilla C., Carrasco-Marin F., Maldonado-Hodar F.J., Rivera-Utrilla J., Effects of non-oxidant and oxidant acid treatments on the surface properties of an activated carbon with very low ash content. *Carbon* 1998,36,145-151.
- [71] Leon y Leon C.A., Solar J.M., Calemma V., Radovic L.R., Evidence for the protonation of basal plane on carbon. *Carbon* 1992,30,797-811.
- [72] Barton S.S., Evans M.J.B., Halliop E., MacDonald J.A.F., Acidic and basic sites on the surface of porous carbon. *Carbon* 1997,35,1361-1366.

- [73] Menendez J.A., Phillips J., Xia B., Radovic L.R., On the modification and characterization of chemical surface properties of activated carbon: in the search of carbons with stable basic properties. *Langmuir* 1996,12,4404-4410.
- [74] Faria P.C.C., Orfao J.J.M., Pereira M.F.R., Optimisation of the surface chemistry of activated carbons for the decolourisation of wastewater. *Proceedings of Conference Carbon 2003*, CD-ROM, Oviedo.
- [75] Biniak S., Szymański G., Siedlewski J., Świątkowski A., The characterization of activated carbons with oxygen and nitrogen surface groups. *Carbon* 1997,35,1799-1810.
- [76] Mangun C.L., Benak K.R., Economy J., Foster K.L., Surface chemistry, pore sizes and adsorption properties of activated carbon fibers and precursors treated with ammonia. *Carbon* 2001,39,1809-1820.
- [77] Abe M., Kawashima K., Kozawa K., Sakai H., Kaneko K., Amination of activated carbon and adsorption characteristics of its aminated surface. *Langmuir* 2000,16,5059-5063.
- [78] Inagaki M., *New Carbons, Control of Structure and Functions*. Elsevier, Tokyo, 2000.
- [79] Kwiatkowska-Wójcik W., Dębowski Z., Kryteria doboru węgla aktywnego do pochłaniaczy par organicznych, Materiały konferencyjne „Węgiel aktywny w ochronie środowiska i przemyśle”, Ustroń, 2004,93-101.
- [80] Chen X.S., McEnaney B., Mays T.J., Alcaniz-Monge J., Cazorla-Amoros D., Linares-Solano A., Theoretical and experimental studies of methane adsorption on microporous carbons. *Carbon* 1997,30,1251-1258.
- [81] Kowal A.L., Świdorska-Bróż M., *Oczyszczanie wody*, PWN, Warszawa, 1997.
- [82] Paprowicz J., Ocena przydatności granulowanych węgli aktywnych do oczyszczania wody. *Ochrona Środowiska* 1987,2-3,109-114.
- [83] Cariaso O.C., Walker P.L. JR, Oxidation of hydrogen sulphide over microporous carbons. *Carbon* 1975,13, 233-239.
- [84] Juntgen H., Activated carbon as catalyst support. *Fuel* 1986,65,1436-1446.
- [85] Takita Y., Imamura T., Mizuhara Y., Abe Y., Ishihara T., Selective hydrogen cyanide synthesis from CFC12 (CCl_2F_2) and ammonia over metal catalysts supported on LaF_3 and activated charcoal. *Applied Catalysis B: Environmental* 1992,1,79-87.
- [86] Stegenga S., van Soest R., Kapteijn F., Moulijn J.A., Nitric oxide reduction and carbon monoxide oxidation over carbon-supported copper-chromium catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 1993,2,257-275.
- [87] Rodriguez-Reinoso F., The role of carbon materials in heterogeneous catalysis. *Carbon* 1998,36,159-175.
- [88] Frackowiak E., Beguin F., Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. *Carbon* 2001,39,937-950.
- [89] Kastening B., Hahn M., Rabanus B., Heins M., Felde U., Electronic properties and double layer of activated carbon. *Electrochimica Acta* 1997, 42,2789-2800.
- [90] Gregg S.J., Sing K.S.W., *Adsorption, surface area and porosity*. Academic Press, London, 1997.
- [91] Bjelopavlic M., Newcombe G., Hayes R., Adsorption of NOM onto activated carbon: effect of surface charge, ionic strength, and pore volume distribution. *Journal of Colloid and Interface Science* 1999,210,271-280.

- [92] Dębowski Z., Kryteria doboru węgla aktywnego. Prace Naukowe, Główny Instytut Górnictwa, Katowice, 1994.
- [93] Newcombe G., Drikas M., Hayes R., Influence of characterised natural organic material on activated carbon adsorption: II. Effect on pore volume distribution and adsorption of 2-methylisoborneol. *Water Research* 1997,31,1065-1073.
- [94] Pelekani C., Snoeyink V.L., Competitive adsorption in natural water: role of activated carbon pore size. *Water Research* 1999,25,219-225.
- [95] Pendleton P., Wu S.H., Badalyan A., Activated carbon oxygen content influence on water and surfactant adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science* 2002,246,235-240.
- [96] Moreno-Castilla C., Adsorption of organic molecules from aqueous solution on carbon materials. *Carbon* 2004,42,83-94.
- [97] Pendleton P., Wong S.H., Schumann R., Levay G., Denoyel R., Rouquerol J., Properties of activated carbon controlling 2-methylisoborneol adsorption. *Carbon* 1997,35,1141-1149.
- [98] Choma J., Jaroniec M., Burakiewicz-Mortka W., Gwizdalski M., Adsorpcja związków organicznych z roztworów wodnych na węglach aktywnych. *Ochrona Środowiska* 1995,1,11-16.
- [99] Moreno-Castilla C., Rivera-Utrilla J., Lopez-Ramon M.V., Carrasco-Marin F., Adsorption of some substituted phenols on activated carbons from a bituminous coal. *Carbon* 1995,33,845-851.
- [100] Radovic L.R., Silva I.F., Ume J.I., Menendez J.A., Leon Y Leon C.A., Scaroni A.W., An experimental and theoretical study of the adsorption of aromatics possessing electron-withdrawing and electron-donating functional groups by chemically modified activated carbons. *Carbon* 1997,35,1339-1348.
- [101] Newcombe G., Drikas M., Adsorption of NOM onto activated carbon: electrostatic and non-electrostatic effects. *Carbon* 1997,35,1239-1250.
- [102] Terzyk A.P., Rychlicki G., Biniak S., Lukaszewicz J.P., New correlations between the composition of the surface layer of carbon and its physicochemical properties exposed while paracetamol is adsorbed at different temperatures and pH. *Journal of Colloid and Interface Science* 2003,257,13-30.
- [103] Jain A.K., Bhatnagar S., Bhatnagar A., Methylphenols removal from water by low-cost adsorbents. *Journal of Colloid and Interface Science* 2002,251,39-45.
- [104] Zhou M.L., Martin G., Adsorption kinetics modelling in batch reactor onto activated carbons by the model HSDM. *Environmental Technology* 1995,16,827-838.
- [105] Cheung C.W., Porter J.F., McKay G., Sorption kinetic analysis for the removal of cadmium ions from effluents using bone char. *Water Research* 2001,35,605-612.
- [106] Kumar A., Kumar S., Kumar S., Adsorption of resorcinol and catechol on granular activated carbon: Equilibrium and kinetics. *Carbon* 2003,41,3015-3025.
- [107] Basibuyuk M., Forster C.F., An examination of the adsorption characteristics of a basic dye (Maxilon Red BL-N) on to live activated sludge system. *Process Biochemistry* 2003,38,1311-1316.
- [108] Vinod V.P., Anirudhan T.S., Adsorption behaviour of basic dyes on the humic acid immobilized pillared clay. *Water, Air and Soil Pollution* 2003,150,193-217.

- [109] Ru-Ling Tseng, Feng-Chin Wu, Ruey-Shin Juang, Liquid-phase adsorption of dyes and phenols using pinewood-based activated carbons. *Carbon* 2003,41,487-495.
- [110] Ozcan A.S., Ozcan A., Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite. *Journal of Colloid and Interface Science* 2004,276,39-46.
- [111] Kannan N., Sundaram M.M., Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons - a comparative study. *Dyes and Pigments* 2001,51,25-40.
- [112] Azizian S., Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. *Journal of Colloid and Interface Science* 2004,276,47-52.
- [113] Mohan D., Singh K.P., Sinha S., Gosh D., Removal of pyridine from aqueous solution using low cost activated carbons derived from agricultural waste materials. *Carbon* 2004,42,2409-2421.
- [114] Nevskaiia D.M., Castillejos-Lopez E., Guerrero-Ruiz A., Munoz V., Effects of the surface chemistry of carbon materials on the adsorption of phenol-aniline mixtures from water. *Carbon* 2004,42,653-665.
- [115] Khan A.R., Al-Bahri T.A., Al-Haddad A., Adsorption of phenol based organic pollutants on activated carbon from multi-component dilute aqueous solutions. *Water Research* 1997,31,2102-2112.
- [116] Haghseresht F., Lu G.Q., Adsorption characteristics of phenolic compounds onto coal-reject-derived adsorbents. *Energy and Fuels* 1998,12, 1100-1107.
- [117] Rouquerol F., Rouquerol J., Sing K., Adsorption by powders and porous solids. principles, Methodology and applications. Academic Press, London, 1999.
- [118] Tutem E., Apak R., Unal C., Adsorptive removal of chlorophenols from water by bituminous shale. *Water Research* 1998,32,2315-2324.
- [119] Allen S.J., Equilibrium adsorption isotherms for peat. *Fuel* 1987,66,1171-1176.
- [120] Daifullah A.A.M., Girgis B.S., Removal of some substituted phenols by activated carbon obtained from agricultural waste. *Water Research* 1998,32,1169-1177.
- [121] Davi M.L., Gnudi F., Phenolic compounds in surface water. *Water Research* 1999,33,3213-3219.
- [122] Hsieh C.T., Teng H., Liquid-phase adsorption of phenol onto activated carbons prepared with different activation levels. *Journal of Colloid and Interface Science* 2000,230,171-175.
- [123] Caturla F., Martin-Martinez J.M., Molina-Sabio M., Rodriguez-Reinoso F., Torregrosa R., Adsorption of substituted phenols on activated carbon. *Journal of Colloid and Interface Science* 1988, 24,528-234.
- [124] Haydar S., Ferro-Garcia M.A., Rivera-Utrilla J., Joly J.P., Adsorption of p-nitrophenol on an activated carbon with different oxidations. *Carbon* 2003,41,387-395.
- [125] Yenisoy-Karakas S., Aygun A., Gunes M., Tahtasakal E., Physical and chemical characteristics of polymer-based spherical activated carbon and its ability to adsorb organics. *Carbon* 2004,42,477-484.
- [126] Streat M., Partick J. W., Camporro Perez M.J., Sorption of phenol and para-chlorophenol from water using conventional and novel activated carbons. *Water Research* 1995,29,467-472.
- [127] Haghseresht F., Lu G.Q., Whittaker A.K., Carbon structure and porosity of carbonaceous adsorbents in relation to their adsorption properties. *Carbon* 1999,37,1491-1497.

- [128] Ania C.O., Parra J.B., Pis J.J., Influence of oxygen-containing functional groups on active carbon adsorption of selected organic compounds. *Fuel Processing Technology* 2002,79, 265-271.
- [129] Purkait M.K., Vijay S.S., DasGupta S., De S., Separation of congo red by surfactant mediated cloud point extraction. *Dyes and Pigments* 2004,63,151-159.
- [130] Neamtu M., Yediler A., Siminiceanu I., Macoveanu M., Kellrup A., Decolorization of disperse red 354 azo dye in water by several oxidation processes - a comparative study. *Dyes and Pigments* 2004,60,61-68.
- [131] Chakraborty S., Purkait M.K., DasGupta S., De S., Basu J.K., Nanofiltration of textile plant effluent for color removal and reduction in COD. *Separation and Purification Technology* 2003,31,141-151.
- [132] Zhang F., Yediler A., Liang X., Kettrup A., Effect of dye additives on the ozonation process and oxidation byproducts: a comparative study using hydrolyzed C.I. Reactive Red 120. *Dyes and Pigments* 2004,60,1-7.
- [133] Arvanitoyannis I., Eleftheriadis I., Tsatsaroni E., Influence of pH on adsorption of dye containing effluents with different bentonites. *Chemosphere* 1989,18,1707-1711.
- [134] Namasivayam C., Arasi D.J.S.E., Removal of congo red from wastewater by adsorption onto waste red mud. *Chemosphere* 1997,34,401-417.
- [135] Ramakrishna K.R., Viraraghavan T., Dye removal using low cost adsorbents. *Water Science and Technology* 1997,36,189-196.
- [136] Namasivayam C., Radhika R., Suba S., Uptake of dyes by a promising locally available agricultural solid waste: coir pith. *Waste Management* 2001,21,381-387.
- [137] Bhattacharyya K.G., Sarma A., Adsorption characteristics of the dye, Brilliant Green, on Neem leaf powder. *Dyes and Pigments* 2003,57,211-222.
- [138] Namasivayam C., Muniasamy N., Gayatri K., Rani M., Ranganathan K., Removal of dyes from aqueous solutions by cellulosic waste orange peel. *Bioresource Technology* 1996,57,37-43.
- [139] Tamai H., Kakii T., Hirota Y., Kumamoto T., Yasuda H., Synthesis of extremely large mesoporous activated carbon and its unique adsorption for giant molecules. *Chemistry of Materials* 1996,8,454-462.
- [140] Faria P.C.C., Orfao J.J.M., Pereira M.F.R., Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries. *Water Research* 2004,38,2043-2052.
- [141] McCreary J.J., Snoeyink V.L., Characterization and activated carbon adsorption of several humic substances. *Water Research* 1980,14,151-160.
- [142] Huang W.J., Yeh H.H., Reaction of chlorine with NOM adsorbed on powdered activated carbon. *Water Research* 1999,33,65-72.
- [143] Watt B.E., Malcolm R.L., Hayes M.H.B., Clark N.W.E., Chipman J.K., Chemistry and potential mutagenicity of humic substances in water from different watersheds in Britain and Ireland. *Water Research* 1996,30,1502-1516.
- [144] You-Cheng Hseu, Hsin-Ling Yang, The effects of humic acid-arsenate complexes on human red blood cells. *Environmental Research Section A* 2002,89,131-137.
- [145] Papowicz J.T., Zastosowanie węgla aktywnych do usuwania związków humusowych z uzdatnianej wody. *Gaz, Woda i Technika Sanitarna* 1990,7,124-127.

- [146] Świdarska-Bróz M., Interakcje związków humusowych z wybranymi metalami ciężkimi oraz ich wpływ na usuwanie badanych metali z wody. *Prace Naukowe Instytutu Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej, Monografie 23*, Wrocław, 1985
- [147] Zawadzka H., Zerbe J., Oznaczanie substancji humusowych w wodach naturalnych. *Gospodarka Wodna* 1981,2,47-51.
- [148] Świdarska-Bróz M., Wpływ pH na usuwanie kwasów humusowych z wody. *Gaz, Woda i Technika Sanitarna* 1984, 0,153-157.
- [149] Gomułka E., Szaynok A., *Chemia wody i powietrza*. Oficyna Wydawnicza PWR, Wrocław, 1997.
- [150] Roga B., Tomków K., *Chemiczna technologia węgla*. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1971.
- [151] Martyniuk H., Tomków K., Ugrupowania tlenowe w węglach brunatnych. *Prace Naukowe Instytutu Chemii i Technologii Nafty i Węgla*, Wrocław, 1981.
- [152] Kowalski J., Rosiński S., *Chemia i technologia węgla brunatnego, T.1*, PWN, Warszawa, 1957.
- [153] Janos P., Tokarova V., Characterization of coal-derived humic substances with the aid of low-pressure gel permeation chromatography. *Fuel* 2002,81,1025-1031.
- [154] Karanfil T., Kilduff J.E., Schlautman M.A., Walter J., Weber JR., Adsorption of organic macromolecules by granular activated carbon. 1. Influence of molecular properties under anoxic solution conditions. *Environmental Science and Technology* 1996,20,2187-2194.
- [155] Avena J. M., Koopal L.K., van Riemsdijk W.H., Proton binding to humic acids: electrostatic and intrinsic interaction. *Journal of Colloid and Interface Science* 1999,217,37-48.
- [156] Ritchie J.D., Perdue M., Proton-binding study of standard and reference fulvic acids, humic acids, and natural organic matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2003 67,85-96.
- [157] Li L., Huang W., Peng P., Sheng G., Fu J., Chemical and molecular heterogeneity of humic acids repetitively extracted from a peat. *Soil Science Society of America Journal* 2003,67, 740-747.
- [158] Alborzfar M., Jonsson G., Gron C., Removal of the natural organic matter from two types of humic ground waters by nanofiltration. *Water Research* 1998,32,2983-2994.
- [159] Balcke G.U., Kulikova N.A., Hesse S., Kopinke F.D., Perminova I.V, Frimmel F.H., Adsorption of humic substances onto kaolin clay related to their structural features. *Soil Science Society of America Journal* 2002,66,1805-1812.
- [160] Bai R., Zhang X., Polypyrrole-coated granules for humic acid removal. *Journal of Colloid and Interface Science* 2001,243,52-60.
- [161] Hur J., Schlautman M.A., Effects of pH and phosphate on the adsorptive fractionation of purified Aldrich humic acid on kaolinite and hematite. *Journal of Colloid and Interface Science* 2004,277,264-270.
- [162] Katsumata H., Kaneco S., Matsuno R., Itoh K., Masuyama K., Suzuki T., Funasaka K., Ohta K., Removal of organic polyelectrolytes and their metal complexes by adsorption onto xonotlite. *Chemosphere* 2003,52,909-915.
- [163] Starek J., Zukal A., Rathousky J., Comparison of the adsorption of humic acids from aqueous solutions on active carbon and activated charcoal cloth. *Carbon* 1994,32,207-211.

- [164] Han S., Kim S., Lim H., Choi W., Park H., Yoon J., Hyeon T., New nanoporous carbon materials with high adsorption capacity and rapid adsorption kinetics for removing humic acids. *Microporous and Mesoporous Materials* 2003,58,131-135.
- [165] Kilduff J.E., Karanfil T., Weber W.J. Jr., Competitive interactions among components of humic acids in granular activated carbon adsorption systems: effects of solution chemistry. *Environmental Science and Technology* 1996,30,1344-1351.
- [166] Newcombe G., Donati C., Drikas M., Hayes R., Adsorption onto activated carbon: electrostatic and non-electrostatic interaction. *Water Supply* 1996,14,129-144.
- [167] Pelekani C., Snoeyink V.L., Competitive adsorption in natural water: role of activated carbon pore size. *Water Research* 1999,33,1209-1219.
- [168] Murakami K., Shirato H., Hanada N., Nishiyama Y., Influences of exchanged metal ions on coal liquefaction. *Energy and Fuels* 1998,12,843-848.
- [169] Przepiórski J., Skrodziewicz M., Morawski A.W., High temperature ammonia treatment of activated carbon for enhancement of CO₂ adsorption. *Applied Surface Science* 2004,225,235-242.
- [170] Jansen R.J.J., Van Bekkum H., Amination and ammoxidation of activated carbons. *Carbon* 1994,32,1507-1516.
- [171] Choma J., Grajek H., Jaroniec M., Wpływ procesów odpopielania i utleniania węgla aktywnych na ich porowatość. *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 2000,3,307-318.
- [172] Montes-Moran M.A., Suarez D., Menendez J.A., Fuente E., On the nature of basic sites on carbon surfaces: an overview. *Carbon* 2004,42,1219-1225.
- [173] Trochimczuk A.W., Aoki S., Yamabe K., Jyo A., Synthesis of porous divinylbiphenyl copolymers and their sorptive properties towards phenol and its derivatives. *European Polymer Journal* 2002,38,1175-1181.
- [174] Chang J.H., Chen H.C., Effects of solute and soil concentrations on the distribution of chlorophenols in the water-soil system. *International Journal of Applied Science and Engineering* 2003,1,72-81.
- [175] N. E. Krupa, F.S. Cannon, GAC: pore structure versus dye adsorption. *Journal of American Water Workers Association* 1996,88,94-108.
- [176] Pelekani C., Snoeyink V.L., A kinetic and equilibrium study of competitive adsorption between antrazine and Congo red dye on activated carbon: the importance of pore size distribution. *Carbon* 2001,39,25-37
- [177] Newcombe G., Drikas M., Adsorption of NOM onto activated carbon: electrostatic and non-electrostatic effects. *Carbon* 1997,35,1239-1250.
- [178] Bjelopavlic M., Newcombe G., Hayes R., Adsorption of NOM onto activated carbon: effect of surface charge, ionic strength, and pore volume distribution. *Journal of Colloid and Interface Science* 1999,210,271-280.
- [179] Stevenson F.J., *Humic Chemistry, Genesis, Composition, Reactions*. Wiley, New York, 1992.
- [180] Wang L., Chin Y.P., Traina S.J., Adsorption of (poly)maleic acid and an aquatic fulvic acid by goethite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1997,61,5313-5324.
- [181] Mattson J.S., Mark Jr. H.B., Malbin M.D., Weber Jr. W.J., Crittenden J.C., Surface chemistry of active carbon: specific adsorption of phenols. *Journal of Colloid and Interface Science* 1969,31,116-130.

- [182] Nevskaja D.M., Santianes A., Munoz V., Guerrero-Ruiz A., Interaction of aqueous solutions of phenol with commercial activated carbons: an adsorption and kinetic study. *Carbon* 1999,37,1065-1074.
- [183] Franz M., Arafat A.H., Pinto N.G., Effect of chemical surface heterogeneity on the adsorption mechanism of dissolved aromatics on activated carbon. *Carbon* 2000,38,1807-1819.
- [184] Muller E., Gubbins K., Molecular simulation study of hydrophilic and hydrophobic behavior of activated carbon surface. *Carbon* 1998,36,1433-1438.
- [185] Hobday M.D., Li P.H.Y., Crewdson D.M., Bhargava S.K., The use of low rank coal-based adsorbents for the removal of nitrophenol from aqueous solution. *Fuel* 1994,73,1848-1854.
- [186] Srivastava S.K., Tyagi R., Competitive adsorption of substituted phenols by activated carbon developed from the fertilizer waste slurry. *Water Research* 1995,29,483-488.
- [187] Deryło-Marczewska A., Goworek J., Świątkowski A., Buczek B., Influence of differences in porous structure within granules of activated carbon on adsorption of aromatics from aqueous solutions. *Carbon* 2004,42,301-306.
- [188] Zheng S., Yang Z., Jo D.H., Park Y. H., Removal of chlorophenols from groundwater by chitosan sorption. *Water Research* 2004,38,2314-2321.