

Piotr NOWICKI, Justyna KAŻMIERCZAK-RAŻNA, Robert PIETRZAK

PRACOWNIA CHEMII STOSOWANEJ  
WYDZIAŁ CHEMII  
UNIwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

## WYKORZYSTANIE SORBENTÓW MINERALNO- WĘGLOWYCH W PROCESIE OCZYSZCZANIA WODY

### APPLICATION OF MINERAL-CARBON ADSORBENTS IN WATER CLEANING PROCESS

*A series of new mineral-carbon adsorbents has been obtained by means of physical and chemical activation of low-quality lignite. The effect of activation procedure on the elemental composition, textural parameters, acidic-basic character of the surface of adsorbents prepared has been tested. Activation products were tested as adsorbents toward four hazardous organic dyes, represented by methylene blue, crystal violet, malachite green as well as methyl red.*

*Depending on method of preparation, the final products were micro/mesoporous activated carbons of surface area ranging from 451 to 986 m<sup>2</sup>/g, showing largely different acid-base properties of the surface. The results obtained in our study have proved that by activation of low-quality lignite it is possible to produce mineral-carbon adsorbents with relatively high sorption ability toward toxic dyes. The results have also shown that sorption capacity of the sorbents significantly depends on the variant of thermo-chemical treatment of the precursor. The most effective adsorbent toward methylene blue, malachite green and methyl red was sample obtained through chemical activation of the precursor with phosphoric acid, whereas the highest sorption capacity against crystal violet presented sample received by direct activation of lignite with CO<sub>2</sub>.*

## 1. Wprowadzenie

Ścieki generowane przez różne gałęzie przemysłu (np. metalurgiczny, kosmetyczny, tekstylny, garbarski), drastycznie wzrastające zużycie środków powierzchniowo czynnych, pestycydów, nawozów sztucznych oraz różnego rodzaju chemikaliów stanowią ogromne zagrożenie dla środowiska naturalnego, a w szczególności dla wód powierzchniowych, gruntowych i gleb. Jak wynika z danych statystycznych w ściekach odprowadzanych do środowiska zidentyfikowano około 1000 różnego rodzaju związków organicznych i nieorganicznych [1-2], spośród których znaczna część jest niezbyt podatna na biodegradację w efekcie czego często ulegają one bioakumulacji zarówno w organizmach roślinnych, jak i zwierzęcych. Niestety wiele z tych substancji wykazuje także działanie mutagenne (np. hydroksyloamina, barwniki akrydynowe, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, heterocykliczne aminy aromatyczne) bądź też kancerogenne (np. benzydyna, 2-naftyloamina, benzen, pestycydy, formaldehyd, chlorek winylu, związki chromu, niklu i kobaltu, aminy aromatyczne), stwarzając tym samym poważne zagrożenie dla organizmów wodnych, a pośrednio także dla zdrowia ludzi. Dlatego też powinny zostać podjęte wszelkie próby ich neutralizacji, aby ograniczyć do minimum ich emisję do środowiska wodnego lub gleby.

Jednym możliwych rozwiązań tego zagadnienia jest oczyszczanie ścieków przemysłowych metodami chemicznymi, adsorpcyjnymi i adsorbpcyjnymi. Szczególnie dużym zainteresowaniem cieszą się techniki sorpcyjne oparte na wykorzystaniu różnego typu adsorbentów porowatych, takich jak żele krzemionkowe, zeolity czy sita molekularne [3-5]. Największe perspektywy wciąż otwierają się jednak przed sorbentami węglowymi, zwłaszcza przed węglami aktywnymi [6-14], co wynika z ich unikalnych właściwości fizykochemicznych, relatywnie niskiego kosztu produkcji, a także bogatej bazy surowcowej oraz łatwej utylizacji zużytego materiału.

Zasadniczym celem niniejszej pracy było opracowanie metody syntezy efektywnych adsorbentów mineralno-węglowych z niskiej jakości węgla brunatnego, charakterystyka ich właściwości fizykochemicznych oraz określenie ich przydatności pod kątem usuwania zanieczyszczeń organicznych z roztworów wodnych. Ze względu na niski stopień uwęglenia, a zarazem wysoki udział domieszek nieorganicznych oraz azotu i siarki, węgle tego typu nie znajdują zastosowania w nowoczesnych technologiach przetwórstwa węgla kopalnych, takich jak produkcja paliw gazowych lub ciekłych, czy też pozyskiwanie surowców chemicznych. Wykorzystanie węgla brunatnych do produkcji sorbentów mineralno-węglowych może zatem stanowić ciekawą alternatywę dla ich dotychczasowego sposobu użytkowania, czyli wykorzystania jako niskiej jakości surowca energetycznego lub opałowego.

## 2. Część doświadczalna

### 2.1 Wytwarzanie węgla aktywnych

Jako materiał wyjściowy do badań wykorzystano węgiel brunatny pochodzący z kopalni KWB Konin, odkrywka „Lubstów” (L) (zawartość wilgoci - 9,3 % wag.; części lotnych 48,1 % wag; popiołu 20,5 % wag.). Po rozdrobnieniu do uziarnienia o wielkości  $\leq 1$  mm i wysuszeniu w temperaturze 110°C, prekursor poddano czterem wariantom obróbki termochemicznej, tj: (1) karbonizacji w temperaturze 500 (K5) lub 700°C (K7) w atmosferze azotu; (2) bezpośredniej aktywacji fizycznej za pomocą tlenku węgla(IV) w temperaturze 800°C, przez okres 45 minut (LAB); (3) bezpośredniej aktywacji chemicznej za pomocą kwasu fosforowego(V) w temperaturze 550°C przez okres 60 minut (LAH); (4) bezpośredniej aktywacji chemicznej za pomocą węglanu potasu w temperaturze 800°C przez okres 30 minut (LAC). Produkty karbonizacji także zostały poddane procesowi aktywacji za pomocą CO<sub>2</sub> w temperaturze 900°C (KAF) oraz za pomocą K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> w temperaturze 850°C (KAC) przez okres 45 minut. Każdy z procesów technologicznych prowadzono w kwarcowym reaktorze rurowym, ogrzewanym za pomocą pieca oporowego Thermolyne.

### 2.2 Charakterystyka fizykochemiczna sorbentów mineralno-węglowych

Skład elementarny próbek uzyskanych w wyniku poszczególnych modyfikacji węgla brunatnego oznaczono za pomocą analizatora CHNS Vario EL III (Elementar Analysensysteme GmbH, Niemcy). Oznaczenie zawartości popiołu (substancji mineralnej) w badanych materiałach przeprowadzono zgodnie z obowiązującą normą PN-ISO 1171:2002. Zawartość wilgoci i substancji lotnych w węglu wyjściowym oznaczono zgodnie z Normami PN-ISO: 589:2006 oraz PN-ISO 562:2000.

Parametry teksturalne sorbentów mineralno-węglowych wyznaczono w oparciu o izotermi niskotemperaturowej adsorpcji/desorpcji azotu, uzyskane za pomocą aparatu Autosorb iQ (Quantachrome Instruments, USA) w temperaturze -196°C. Przed pomiarem próbki były odgazowywane przez 8 godzin w temperaturze 150°C. Powierzchnię właściwą sorbentów obliczono wielopunktową metodą BET. Z kolei całkowitą objętość porów odczytano z izotermi adsorpcji przy wartości ciśnienia względnego  $p/p_0$  równej 0,99. Dodatkowo wyznaczono objętość mikroporów oraz wielkość ich powierzchni korzystając z metody t-plot, która polega na porównaniu eksperymentalnej izotermi adsorpcji dla danego materiału z adsorpcją teoretyczną, uzyskaną dla tych samych wartości ciśnienia adsorbentu.

Zawartość powierzchniowych grup funkcyjnych o charakterze kwasowym i zasadowym została wyznaczona metodą Boehma [15], polegającą na zobojętnieniu grup funkcyjnych, znajdujących się na powierzchni badanego materiału za pomocą 0,1 M roztworu kwasu chlorowodorowego (w przypadku grup zasadowych) oraz za pomocą 0,1 M roztworu wodorotlenku sodu (w przypadku ugrupowań kwasowych).

Pomiary pH wodnych wyciągów produktów aktywacji wykonano za pomocą pH-metru firmy Elmetron, model CP – 401, wyposażonego w zespoloną elektrodę szklaną EPS-1. Naważki węgla o masie 0,2 g umieszczano we fiolkach, dodawano 10 mL wody destylowanej, a następnie tak przygotowane próbki wytrząsano przez 12 godzin, do momentu ustalenia się stanu równowagi, po czym mierzono pH zawiesiny.

## 2.3 Testy sorpcyjne wobec zanieczyszczeń organicznych

Każdy z otrzymanych sorbentów mineralno-węglowych przebadano pod kątem usuwania zanieczyszczeń organicznych z fazy ciekłej. Jako adsorbaty wykorzystano wodne roztwory czterech stosowanych powszechnie w różnych gałęziach przemysłu barwników organicznych o zróżnicowanej wielkości cząsteczek i toksyczności, tj. błękit metylenowy (wykorzystywany m.in. do barwienia drewna, wełny i jedwabiu), czerwień metylowa (wykorzystywana w przemyśle tekstylnym), zieleń malachitowa (wykorzystywana do barwienia bawełny, jedwabiu i papieru) oraz fiolet krystaliczny (stosowany do barwienia wyrobów z włókna poliakrylonitrylowego i wyrobów papierniczych). Podstawowe informacje na ich temat przedstawiono na Rys. 1.

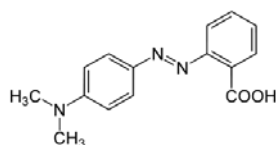
Próbki węgla aktywnych o wielkości uziarnienia poniżej 0,09 mm suszono do stałej masy w temperaturze 110°C, a następnie odważano kilka naważek o masie 0,025 g i umieszczano w kolbach płaskodennych ze szlifem. Tak przygotowane próbki zalewano 50 mL roztworu barwnika o różnych stężeniach początkowych (z zakresu od 10 do 250 mg/L), a następnie mieszano na mieszadle magnetycznym przez okres 24 godzin w temperaturze 25±2°C.

### Czerwień metylowa

Kwas  
2-[[4-(dimetyloamino)fenylo]diazenyl]benzoesowy



**M = 269,30 g/mol**

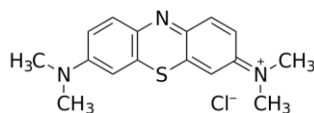


### Błękit metylenowy

Chlorek [7-(dimetyloamino)fenotiazyn-3-ylideno]-  
dimetyloazaniowy



**M = 319,85 g/mol**

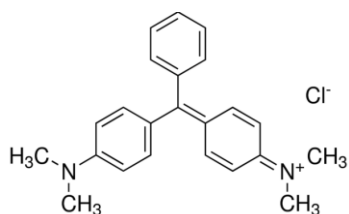


### Zieleń malachitowa

Chlorek N-(4-[[4 (dimetylamino)fenylo] (fenylo)metyleno]cykloheksa-2,5-dienylideno)-N-metyloamoniowy



**M = 364,91 g/mol**

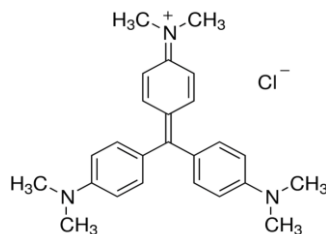


### Fiolet krystaliczny

Chlorek tris[4-(dimetyloamino)fenylo]metylu



**M = 407,98 g/mol**



Rys. 1. Barwniki organiczne wykorzystane w trakcie badań sorpcyjnych.  
Fig. 1. Organic dyes used during sorption tests.

Po upływie 24 godzin zawiesinę odwirowywano i określano stężenie wodnego roztworu barwnika po adsorpcji za pomocą dwuwiązkowego spektrofotometru UV-Vis (Cary Bio 100, Varian) mierząc absorbancję przy długości fali  $\lambda = 443$  nm w przypadku czerwieni metylowej,  $\lambda = 664$  nm dla błękitu metylenowego,  $\lambda = 617$  nm dla zieleni malachitowej oraz  $\lambda = 590$  nm w przypadku fioletu krystalicznego, korzystając z uprzednio sporządzonych krzywych wzorcowych.

Ilość zaadsorbowanego barwnika,  $q_e$  (mg/g), obliczono na podstawie równania:

$$q_e = \frac{V \cdot (C_p - C_e)}{m} \quad (1)$$

gdzie  $C_p$  i  $C_e$  to odpowiednio stężenie początkowe i końcowe barwnika (mg/L);  $V$  objętość roztworu (L),  $m$  naważka węgla aktywnego (g).

### 3. Wyniki

#### 3.1 Skład elementarny badanych materiałów

Dane zestawione w tabeli 1 wskazują, że poddanie niskiej jakości węgla brunatnego procesowi karbonizacji i aktywacji (niezależnie od wariantu obróbki) powoduje istotne zmiany w jego strukturze chemicznej. Każdy z karbonizatów charakteryzuje się znacznie większym udziałem węgla pierwiastkowego i domieszek mineralnych, niż węgiel wyjściowy. Na skutek postępującej aromatyzacji struktury węglowej, spowodowanej działaniem wysokiej temperatury, zmniejsza się również udział wodoru, siarki oraz tlenu, przy czym intensywność tych zmian jest większa w przypadku próbki LK7 poddanej karbonizacji w wyższej temperaturze. Poddanie karbonizatów LK5 i LK7 procesowi aktywacji fizycznej i chemicznej powoduje dalsze zmiany w strukturze węglowej, których charakter jest uwarunkowany w dużym stopniu wariantem aktywacji. Niezależnie od rodzaju użytego czynnika aktywującego obserwuje się dalszy wzrost udziału węgla pierwiastkowego, któremu towarzyszy spadek zawartości heteroatomów. Zmiany te są jednak bardziej widoczne w przypadku próbek aktywowanych za pomocą węgla potasu.

Użyte podczas aktywacji czynniki wpływają jednak w odmienny sposób na substancję mineralną obecną w strukturze karbonizatów. Działanie wysokiej temperatury i tlenu węgla(IV) prowadzi do dalszego wzrostu zawartości domieszek mineralnych w próbkach LK5AF i LK7AF, podczas gdy analogiczne próbki LK5AC i LK7AC aktywowane za pomocą  $K_2CO_3$  charakteryzują się niższą zawartością substancji mineralnej niż węgiel wyjściowy. Bardzo podobne zmiany w składzie elementarnym obserwuje się w przypadku węgla otrzymanych w wyniku aktywacji bezpośredniej prekursora. Największy wzrost udziału  $C^{daf}$  i zarazem spadek zawartości  $H^{daf}$ ,  $N^{daf}$ ,  $S^{daf}$  i  $O^{diff}$  zanotowano w przypadku węgla LAC aktywowanego za pomocą węgla potasu. Próbka ta charakteryzuje się ponadto najniższym udziałem domieszek mineralnych w strukturze, spośród wszystkich otrzymanych materiałów.

Tabela 1. Skład elementarny węgla brunatnego, karbonizatów i węgla aktywnych [% wag.]  
 Table 1. Elemental composition of lignite, chars and activated carbons [wt.%]

Próbka	Popiół	C <sup>daf</sup>	H <sup>daf</sup>	N <sup>daf</sup>	S <sup>daf</sup>	O <sup>diff</sup>
L	20,5	62,4	6,0	0,6	1,2	29,7
LK5	33,2	81,6	3,6	1,0	0,9	12,9
LK7	37,1	85,6	1,9	0,8	1,0	10,7
LK5AF	43,1	88,8	1,7	0,9	0,8	7,8
LK7AF	41,0	89,7	1,4	0,8	0,7	7,4
LK5AC	4,5	91,2	0,8	0,3	0,2	7,5
LK7AC	5,4	92,8	0,4	0,2	0,3	6,3
LAB	46,3	83,9	1,9	0,6	0,8	12,8
LAH	6,2	81,0	1,2	0,8	0,7	16,3
LAC	1,5	90,1	0,6	0,4	0,5	8,4

<sup>daf</sup> – w przeliczeniu na substancję suchą i bezpopiołową, <sup>diff</sup> – obliczone z różnicy.

### 3.2 Parametry teksturalne sorbentów mineralno-węglowych

Analiza danych zestawionych w tabeli 2 pozwala stwierdzić, że uzyskane materiały charakteryzują się bardzo zróżnicowanymi parametrami teksturalnymi, które w znacznym stopniu zależą od temperatury karbonizacji oraz wariantu aktywacji. Najmniej korzystne parametry teksturalne obserwuje się dla próbek LK7AF uzyskanej w wyniku aktywacji fizycznej karbonizatu K7 w temperaturze 850°C. Powierzchnia SBET tego węgla wynosi zaledwie 546 m<sup>2</sup>/g, co jest wartością dość niską w porównaniu do produktów komercyjnych, których powierzchnie mieszczą się z reguły w przedziale 800-1000 m<sup>2</sup>/g. W przypadku analogicznej próbki LK5AF (poddanej karbonizacji w temperaturze 500°C) proces kształtowania struktury porowatej był bardziej efektywny. Wynika to zapewne z faktu, iż struktura karbonizatu K5 była bardziej podatna na zgazowanie za pomocą CO<sub>2</sub>, ze względu na niższy stopień uporządkowania matrycy węglowej. Identyczną zależność zaobserwowano w przypadku próbek uzyskanych w wyniku aktywacji chemicznej obydwo karbonizatów, przy czym wielkość powierzchni S<sub>BET</sub> oraz całkowitej objętości porów dla próbek LK5AC i LK7AC były nieco wyższe.

Tabela 2. Parametry teksturalne węgla aktywnych  
 Table 2. Textural parameters of activated carbons

Próbka	Powierzchnia [m <sup>2</sup> /g]		Objętość porów [cm <sup>3</sup> /g]		Udział mikro- porów	Średnia rozmiar porów [nm]
	całkowita	mikroporów	całkowita	mikroporów		
LK5AF	736	649	0,48	0,37	0,77	2,63
LK7AF	517	493	0,32	0,24	0,75	2,67
LK5AC	751	695	0,49	0,42	0,86	2,25
LK7AC	638	599	0,35	0,31	0,89	2,33
LAB	546	519	0,34	0,27	0,79	2,74
LAH	878	855	0,57	0,46	0,81	2,34
LAC	986	943	0,65	0,53	0,82	2,56

Najbardziej efektywną metodą kształtowania struktury porowatej okazała się jednak aktywacja chemiczna prekursora za pomocą węgla potasu oraz kwasu fosforowego(V), których powierzchnie wynoszą odpowiednio 986 i 878 m<sup>2</sup>/g. Niestety w przypadku aktywacji bezpośredniej węgla brunatnego za pomocą tlenku węgla(IV) uzyskano zdecydowanie mniej zadowalające efekty.

Analizując dane zebrane w tabeli 2 można również zauważyć, że każdy z produktów aktywacji wykazuje mikro/mezoporowaty charakter struktury, przy czym węgle uzyskane na drodze aktywacji chemicznej (zarówno prekursora, jak i karbonizatu) charakteryzują się wyższym udziałem mikroporów w całkowitej objętości porów. Pozostałą część struktury porowatej tworzą najprawdopodobniej małe mezopory o czym świadczy fakt, że średnia średnica porów dla poszczególnych węgli waha się w przedziale od 2,25 do 2,74 nm. Najbardziej mikroporowaty charakter spośród wszystkich węgli wykazuje próbka LK7AC, w przypadku której mikropory stanowią aż 89 % wszystkich porów, z kolei największy udział mezoporów (25 %) w strukturze zawiera analogiczny węgiel LK7AF aktywowany za pomocą CO<sub>2</sub>.

### 3.3 Właściwości kwasowo-zasadowe sorbentów mineralno-węglowych

Analiza danych zebranych w tabeli 3 wskazuje, że uzyskane materiały różnią się między sobą zarówno pod względem wartości pH, jak również ilości i rodzaju powierzchniowych grup funkcyjnych. Sorbenty uzyskane w wyniku aktywacji bezpośredniej i fizycznej za pomocą CO<sub>2</sub> charakteryzują się wybitnie zasadowym charakterem powierzchni, o czym świadczą wartości pH mieszczące się w przedziale od 10,6 do 11,2.

Tak wysokie wartości pH są w pewnym stopniu spowodowane znacznym udziałem domieszek mineralnych w strukturze tych węgli (tabela 1). Z kolei węgle otrzymane na drodze aktywacji chemicznej (w szczególności próbka LAH aktywowana za pomocą kwasu fosforowego(V)) wykazują charakter kwasowy, a ich pH wynosi od 3,0 do 6,2.

W przypadku próbek otrzymanych w wyniku fizycznej i chemicznej aktywacji karbonizatów, pewien wpływ na wartość pH wykazuje także temperatura karbonizacji. Wyższe wartości pH wykazują bowiem próbki otrzymane poprzez aktywację karbonizatu K7.

*Tabela 3. Właściwości kwasowo-zasadowe otrzymanych materiałów*

*Table 3. Acidic-basic properties of the materials prepared*

Próbka	pH	Grupy kwasowe [mmol/g]	Grupy zasadowe [mmol/g]	Zawartość sumaryczna [mmol/g]
LK5AF	10,6	0,21	1,52	1,73
LK7AF	11,2	0,90	2,36	3,26
LK5AC	5,7	0,73	0,17	0,90
LK7AC	5,9	0,86	0,25	1,11
LAB	10,9	0,12	2,81	2,93
LAH	3,0	1,44	0,15	1,59
LAC	6,2	0,95	0,32	1,27



Otrzymane węgle aktywne różnią się także pod względem zawartości ugrupowań tlenowych. Wśród uzyskanych materiałów można wyróżnić zarówno węgle o wyraźnej przewadze ugrupowań kwasowych (np. LAH, LAC), jak i zasadowych (np. LAB, LK5AF).

Zarówno ilość, jak i rodzaj powierzchniowych ugrupowań funkcyjnych zależy od wariantu aktywacji oraz warunków termicznych procesu karbonizacji. Najwyższą sumaryczną zawartością powierzchniowych grup funkcyjnych (3,26 mmol/g) charakteryzuje się próbka LK7AF otrzymana w wyniku aktywacji fizycznej karbonizatu K7. Z kolei najmniej ugrupowań funkcyjnych na swej powierzchni (0,90 mmol/g) zawiera węgiel LK7AC otrzymany poprzez aktywację chemiczną karbonizatu K5.

Analiza uzyskanych danych pozwala stwierdzić, że nie tylko ilość ugrupowań tlenowych, ale również ich rodzaj zależy od metody aktywacji oraz temperatury karbonizacji. W przypadku węgli aktywowanych za pomocą tlenu węgla(IV) przeważają ugrupowania o charakterze zasadowym. Jest to szczególnie widoczne w przypadku próbki LAB uzyskanej w wyniku aktywacji bezpośredniej węgla brunatnego, zawierającej prawie 24-krotnie więcej grup zasadowych niż kwasowych. Przeciwną tendencję zanotowano w przypadku węgli aktywowanych chemicznie (zwłaszcza dla próbki LAH), przy czym przewaga grup kwasowych nad zasadowymi nie jest tak wyraźna.

### **3.4 Zdolności sorpcyjne otrzymanych materiałów wobec barwników organicznych**

Z danych zestawionych w tabeli 4 wynika, iż otrzymane materiały mineralno-węglowe charakteryzują się bardzo zróżnicowanymi zdolnościami sorpcyjnymi wobec czerwieni metylowej, błękitu metylenowego, zieleni malachitowej i fioleto krystalicznego, przy czym znaczny wpływ na uzyskiwane wyniki ma zarówno wariant termochemicznej obróbki węgla brunatnego, jak i rodzaj użytego adsorbentu. Znacznie lepsze zdolności wobec poszczególnych barwników wykazują węgle otrzymane w wyniku aktywacji chemicznej. Najbardziej efektywnym adsorbentem wobec większości badanych barwników organicznych (z wyjątkiem fioleto krystalicznego) okazał się węgiel LAH otrzymany poprzez bezpośrednią aktywację węgla brunatnego za pomocą  $H_3PO_4$ . Jest to zapewne konsekwencją silnie rozwiniętej powierzchni właściwej i zarazem dość dużego udziału mezoporów w jego strukturze porowatej. Korzystny wpływ na zdolność sorpcyjną próbki LAH, a także pozostałych węgli aktywowanych chemicznie może również mieć bardzo wysoka zawartość powierzchniowych kwasowych grup funkcyjnych, które mogą wchodzić w interakcję z kationami barwników. Z kolei najmniejszą skutecznością w usuwaniu zanieczyszczeń organicznych z roztworów wodnych charakteryzował się węgiel LK7AF, wykazujący jednocześnie najmniej korzystne parametry teksturalne spośród badanych sorbentów mineralno-węglowych.



Tabela 4. Pojemności sorpcyjne węgla wobec barwników organicznych [mg/g]  
Table 4. Sorption capacity of carbons toward organic dyes [mg/g]

Próbka	Czerwień metylowa	Błękit metylenowy	Zieleń malachitowa	Fiolet krystaliczny
LK5AF	133,3	185,2	172,4	144,9
LK7AF	87,8	126,6	103,1	76,5
LK5AC	204,1	243,9	178,6	153,8
LK7AC	142,4	217,4	121,9	94,1
LAB	189,1	169,5	142,8	158,8
LAH	285,7	277,8	327,1	109,9
LAC	178,6	234,8	175,4	113,6

#### 4. Podsumowanie

Przeprowadzone badania wykazały, że niskiej jakości węgle brunatne można z powodzeniem wykorzystać do produkcji efektywnych sorbentów mineralno-węglowych. Poprzez zastosowanie różnych wariantów aktywacji możliwe jest otrzymanie szerokiej gamy materiałów, charakteryzujących się bardzo zróżnicowanymi parametrami teksturalnymi i kwasowo-zasadowym charakterem powierzchni, a co za tym idzie odmiennymi zdolnościami sorpcyjnymi wobec różnego rodzaju zanieczyszczeń. Optymalny dobór procedury wytwarzania sorbentów z węgla o wysokiej zawartości substancji mineralnej w strukturze wymaga jednak dalszych badań.

## Bibliografia

- 1) Bansal, R.C. and Goyal, M. *Activated Carbon Adsorption*, Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2005.
- 2) Bandosz, T.J. *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*, Elsevier Ltd, Oxford, 2006.
- 3) Chung, T.W. and Chung, C.C. Increase in the amount of adsorption on modified silica gel by using neutron flux irradiation. *Chemical Engineering Science*, 1998, 53 2967-2972
- 4) Jamil, T.S., Abdel Ghafar, H.H., Ibrahim, H.S. and Abd El-Maksoud I.H. Removal of methylene blue by two zeolites prepared from naturally occurring Egyptian kaolin as cost effective technique, *Solid State Science* 2011, 13 1844-1851
- 5) Kopaç, T. Non-isobaric adsorption analysis of SO<sub>2</sub> on molecular sieve 13X and activated carbon by dynamic technique, *Chem. Eng. Process.* 1999 38 45-53
- 6) Bottani, E. and Tascón, J. *Adsorption by Carbons*, Elsevier Science, 2008.
- 7) Nowicki, P., Kazmierczak-Razna, J., and Pietrzak, R. Physicochemical and adsorption properties of carbonaceous sorbents prepared by activation of tropical fruit skins with potassium carbonate. *Materials & Design*, 2016, 90 579-585
- 8) Leboda, R., Skubiszewska-Zieba, J., Tomaszewski, W., and Gun'ko, V.M. Structural and adsorptive properties of activated carbons prepared by carbonization and activation of resins, *Journal of Colloid Interface Science*, 2003, 263 533-541
- 9) Kołodzyńska, D., Krukowska-Bąk, J., Kazmierczak-Razna, J., and Pietrzak, R. Uptake of heavy metal ions from aqueous solutions by sorbents obtained from the spent ion exchange resins, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2017, 244 127-136
- 10) Nethaji, S., Sivasamy, A., Thennarasu, G. and Saravanan, S. Adsorption of malachite green dye onto activated carbon derived from *Borassus aethiopicum* flower biomass, *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 181 271-280
- 11) Malik, R., Ramteke, D.S. and Wate, S.R. Adsorption of malachite green on groundnut shell waste based powdered activated carbon. *Waste Management*, 2007, 27 1129-1138
- 12) Nethaji, S. and Sivasamy, A. Adsorptive removal of an acid dye by lignocellulosic waste biomass activated carbon: equilibrium and kinetic studies *Chemosphere*, 2011, 82 1367-1372
- 13) Gupta, V.K., Gupta, B., Rastogi, A. and Nabak, A. Pesticides removal from waste water by activated carbon prepared from waste rubber tire. *Water Research*, 2011, 45 4047-4055
- 14) Karthikeyan, T., Raigopal, S. and Miranda, L.R. Chromium(VI) adsorption from aqueous solution by Hevea Brasilinesis sawdust activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 124 192-199
- 15) Boehm, H.P., Diehl, E., Heck, W. and Sappok, R. Surface oxides of carbon. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 1964, 3 669-677