

Politechnika Wrocławska, Wydział Chemiczny,
Zakład Chemii i Technologii Nafty i Węgla
50344 Wrocław ul Gdańska 7/9

Raport

**pt. „Badania w zakresie opracowania metody utylizacji zanieczyszczeń ropopochodnych
w instalacji burzowej (opracowanie metod filtracji wód opadowych).**

Autorzy: Dr hab. inż. Marek Kułaziński – Kierownik Projektu
Prof. Dr hab. inż. Jerzy Walendziewski
Dr inż. Jan Kaczmarczyk
Mgr inż. Hanna Fałtynowicz
Dr inż. Marek Stolarski
Dr inż. Katarzyna Pstrowska
Technik Elżbieta Nowogórska

Praca została wykonana na zlecenie SWEDROP-FILTRY Spółka z o.o.

W ramach umowy: umowy z Politechnika Wrocławską 0180/1452/2018 (Centralny Rejestr Umów PWR nr w rep.: 0/0180/1452/2018), podpisanej Na podstawie Umowy o udzielenie Grantu w ramach projektu pn.: „Dolnośląski Bon na innowacje nr 55/DBnl/2018 zawartej w dniu 15.10.2018, w ramach Działania 1.2 Działalność badawczo - rozwojowa przedsiębiorstw, typ projektu Bon na Innowacje, Regionalnego Programu Operacyjnego Województwa Dolnośląskiego, oraz oferty z dnia 10.08.2018r. złożonej przez Wykonawcę w odpowiedzi na zapytanie z dnia 09.08.2018 r od Zamawiającego.

Spis treści

	Str.
1. Cel pracy	3
2. CZĘŚĆ LITERATUROWA	3
2.1. Adsorpcja	3
2.2. Budowa chemiczna i struktura porowata węgli aktywnych	4
2.3. Surowce stosowane do otrzymania węgli aktywnych	6
2.4. Otrzymywanie węgli aktywnych	7
2.4.1. Karbonizacja	8
2.4.2. Aktywacja	8
2.5. Zastosowanie adsorpcji na węglach aktywnych	9
2.6. Desorpcja zaadsorbowanych związków z węgli aktywnych	12
2.7. Termiczna regeneracja węgli aktywnych	13
2.8. Odzysk zaadsorbowanych związków	14
3. Część doświadczalna	16
3.1 Zakres badań	16
3.2. Metodyka prowadzenia badań	16
3.3 Opis stanowiska badawczego	17
3.4 Wyniki badań i dyskusja	19
3.7 Wnioski	26
4. Literatura	27

1. Cel pracy.

Celem pracy było opracowanie metody utylizacji zanieczyszczeń ropopochodnych w instalacji burzowej (opracowanie metod filtracji wód opadowych).

2. CZĘŚĆ LITERATUROWA

2.1. ADSORPCJA

Adsorpcja należy do zjawisk, które występują na granicy zetknięcia się dwóch faz.

Jej występowanie związane jest z obecnością pewnego pola niewysyconych sił międzycząsteczkowych (siły van der Waasa, siły jonowe lub kowalencyjne). Skutkiem oddziaływania takich sił jest zmiana stężenia określonego składnika (adsorbentu) w fazie ciekłej bądź gazowej, a także jego stężenia na granicy faz. Adsorbentem nazywamy materiał na powierzchni którego zachodzi zjawisko adsorpcji. Zazwyczaj jest to porowate ciało stałe. Z dodatnią adsorpcją spotykamy się, gdy wzrasta stężenie substancji na powierzchni adsorbentu, zaś w przeciwnej sytuacji mówimy o adsorpcji ujemnej. Adsorpcje w zależności od rodzaju działających na powierzchni sił możemy podzielić na adsorpcje fizyczną oraz chemiczną [1].

Adsorpcja fizyczna (fizysorpcja) w znacznym stopniu uwarunkowana jest oddziaływaniami niespecyficznymi typu sił van der Waasa. Występuje na powierzchni wszystkich materiałów. Szybkość adsorpcji jest zależna od szybkości dyfuzji adsorbentu do powierzchni adsorbentu, więc adsorbenty powinny odznaczać się możliwie jak największą powierzchnią właściwą. Energetyczny efekt procesu adsorpcji jest niewielki i pojawia się w postaci wydzielania „ciepła adsorpcji”, które można porównać z ciepłem kondensacji adsorbentu. Natomiast proces odwrotny do adsorpcji- desorpcja- wymaga już doprowadzenia ciepła [2, 3].

Adsorpcja chemiczna (chemisorpcja) należy do procesów nieodwracalnych. Energia wiązań chemicznych, jest tak duża, że zdesorbowanie zaadsorbowanej substancji może zajść jedynie poprzez usunięcie jej w postaci związku chemicznego bądź jako substancji stałej.

Proces desorpcji w przypadku chemisorpcji wymaga również, dostarczenia znacznych nakładów energii zewnętrznej.

Wydajność procesu adsorpcji jest zależna od wielu czynników. Są one związane z budową wewnętrzną, właściwościami adsorbentu, jak i również właściwościami adsorbentu.

Występuje jednak kilka ogólnych zależności i czynników mających wpływ na efektywność adsorpcji:

- wydajność adsorpcji rośnie razem ze spadkiem masy cząsteczkowej adsorbowanych związków,
- efektywność procesu adsorpcji wzrasta razem ze spadkiem rozpuszczalności zanieczyszczeń,
- na wydajność procesu adsorpcji wpływa czas pozornego kontaktu między adsorbentem, a adsorbentem [4].

Ze względu na rodzaj granicy faz, proces adsorpcji jest rozpatrywany w układach:

- ciało stałe-ciecz,
- ciało stałe-gaz,
- ciecz-ciecz,
- ciecz-gaz.

W praktyce stosuje się najczęściej dwa pierwsze układy. Zastosowanie ich wynika z rozwiniętej powierzchni właściwej stałych adsorbentów. Pomiar procesu adsorpcji polega na określeniu jaka ilość adsorbentu przemieściła się od lub z adsorbentu. Pomiar te bazują na analizie zmiany ciśnienia albo stężenia w fazie gazowej lub ciekłej [1–3].

Węgiel aktywny

Węgla aktywne to najbardziej uniwersalne i unikalne adsorbenty o bardzo szerokim spektrum zastosowań. Właściwości i parametry węgla aktywnych zależą w znacznej mierze od zastosowanych surowców [1-5]. Do ich produkcji, jako surowce stosuje się różne rodzaje biomasy (drewno, torf, lignina, pestki owoców, skorupki orzechów) oraz przede wszystkim węgle kopalne. Aktualnie wykorzystywane są także polimery, kopolimery, tkaniny i włókna czy węgle drzewne.

Węgiel drzewny uzyskuje się na drodze wytłewania drewna, czyli w procesie niskotemperaturowej pirolizy. Rozkład termiczny drewna bez udziału tlenu, prowadzi do powstania związków chemicznych mniej złożonych, o mniejszej masie cząsteczkowej oraz powoduje wydzielenie związków lotnych (w drewnie może ich być nawet do 80%). Prowadzi

to do utworzenie pierwotnego, słabo rozwiniętego układu porów w węglach drzewnych. Technikę produkcji węgla drzewnego znano już w średniowieczu, wykorzystywano do tego mielerze (stos drewna ułożony w kształcie kopuły, przykryty ziemią, gliną lub darnią). Współcześnie wytłewanie drewna prowadzi się w retortach (stalowe piece).

Węgiel drzewny jest materiałem o bardzo niskiej gęstości (300 - 600 kg/m³).

Do wyprodukowania 1 kg węgla drzewnego potrzeba ok. 5 kg drewna. Węgiel drzewny można otrzymać z każdego gatunku drewna, choć najbardziej nadają się do tego drewno drzew liściastych.

Węgiel aktywny jest jednym z najpowszechniej stosowanych adsorbentów. Produkowany jest głównie z surowców bogatych w pierwiastek węglowy [5]. Początkowe stosowanie węgla aktywnego związane było z medycyną. Służył on do dezynfekcji i łagodzenia przykrego zapachu pochodzącego z ran, zaś starożytni Hindusi wykorzystywali węgiel aktywny do filtrowania wody [6].

Pierwsze zjawisko adsorpcji gazowej na węglu drzewnym w XVIII wieku zaobserwował szwedzki chemik Karl Wilhelm Scheele [2]. Natomiast świadome wykorzystanie węgla aktywnego jest ściśle związane z rozwojem przemysłu cukrowniczego, gdzie znalazł on zastosowanie jako środek odbarwiający [6]. W dzisiejszych czasach węgle aktywne są masowo stosowane do procesów adsorpcyjnego oczyszczania wody i powietrza, a także do odzyskiwania lotnych związków pochodzących z gazów poreakcyjnych.

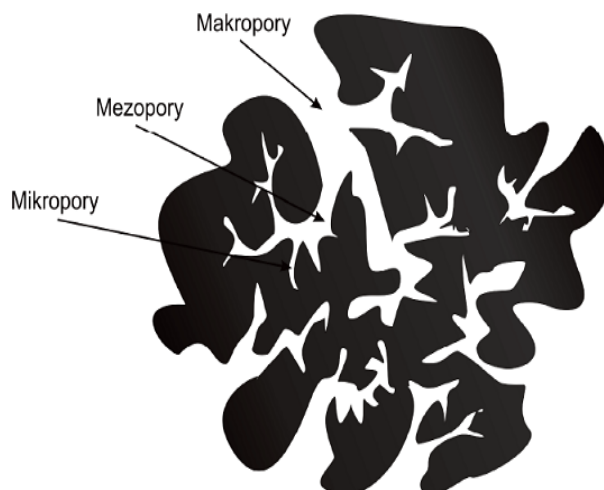
Znalazły zastosowanie jako katalizatory i nośniki katalizatorów [7], jak i również do usuwania toksycznych substancji organicznych i jonów metali ciężkich z wody i powietrza. Zapotrzebowanie na węgiel aktywny wzrasta z rozwojem przemysłu [8].

2. BUDOWA CHEMICZNA I STRUKTURA POROWATA WĘGLI AKTYWNYCH

Węgłe aktywne zaliczane są do amorficznych materiałów węglowych. Odznaczają się przede wszystkim rozbudowaną powierzchnią właściwą i porowatością [2]. Głównym składnikiem wchodzącym w skład węgla aktywnego jest węgiel pierwiastkowy. Jego zawartość oscyluje w przedziale 85-95% wagowych, natomiast pozostałość stanowią takie pierwiastki jak: wodór, azot, siarka i tlen. W jego składzie występuje także substancja mineralna, którą stanowią głównie tlenki i węglany różnych metali [9].

W węglach aktywnych rozróżniamy trzy rodzaje porów (Rys. 1). Najczęściej stosowaną klasyfikacją jest ta zaproponowana przez IUPAC, która dzieli pory według ich szerokości na trzy zasadnicze grupy:

- a) mikropory, których średnica jest mniejsza od 2 nm,
- b) mezopory, których średnica mieści się w przedziale 2-50 nm,
- c) makropory, których średnica jest większa od 50 nm.



Rys. 1. Struktura porowata węgla aktywnych [9].

Mikropory pełnią główną rolę w procesie adsorpcji. Adsorpcja w tego typu porach zachodzi na zasadzie objętościowego zapelniania cząsteczkami adsorbentu. Zważając na wysoką energię adsorpcji mikropory posiadają największą zdolność sorpcyjną ze wszystkich porów.

W mikroporach wyróżniamy także ultramikropory, których średnica jest mniejsza od 0,7 nm. Mezopory, które są nazywane są również porami przejściowymi pełnią funkcje adsorpcyjną, ale jednocześnie stanowią kanały transportowe dla cząstek adsorbentu. Adsorpcja w mezoporach jest oparta na stopniowym pokrywaniu ich ścianek warstwami adsorbentu, zgodnie

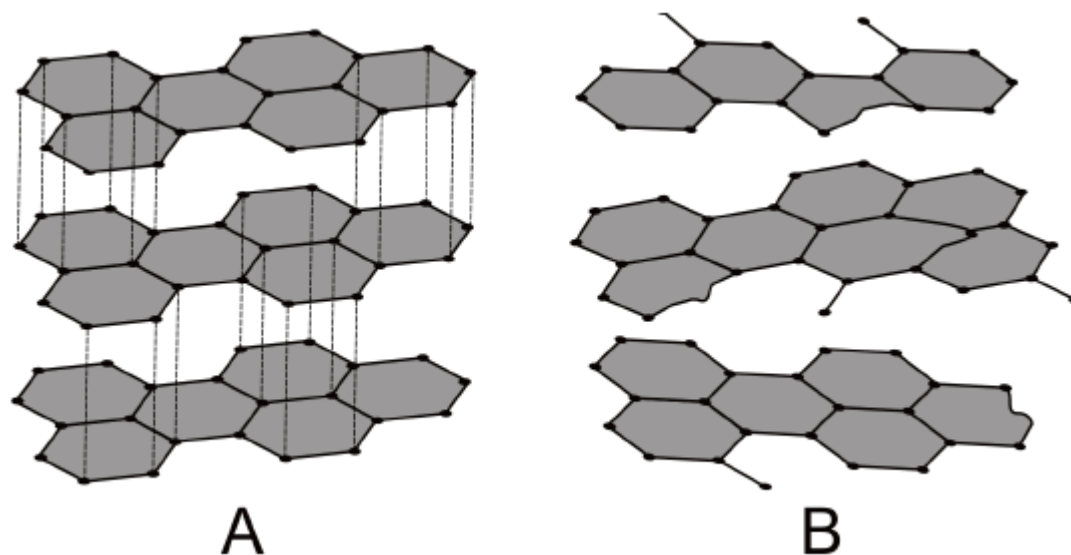
z mechanizmem kondensacji kapilarnej.

Natomiast makropory, nie są praktycznie zapelniane adsorbentem, według mechanizmu kondensacji kapilarnej, a pełnią jedynie funkcję arterii transportowych, gdyż udostępniają wewnętrzne fragmenty ziaren węgla dla cząsteczek adsorbentu.

Właściwości fizykochemiczne węgla aktywnych w znacznym stopniu są uwarunkowane ich budową chemiczną, a także charakterem struktury porowatej. Ich tekstura może być analizowana jako układ swobodnie ułożonych grafitopodobnych krystalitów połączonych

ze sobą wiązaniami poprzecznymi. Mogą być one rozdzielone przez substancję mineralną pochodzącą z prekursora bądź przez bezpostaciową substancję węglową, która charakteryzuje się niskim stopniem uporządkowania [10]. Krystality tworzące strukturę węgla aktywnego, są podobne pod względem budowy do struktury grafitu [9] (Rys.2). Odległości międzywarstwowe w węglach aktywnych oscylują w granicach 0,34-0,35 nm [11], natomiast w graficie

te odległości wynoszą 0,335 nm. Struktura węgla aktywnego nazywana jest turbostatyczną, gdyż w odróżnieniu od grafitu ma większe i niejednakowe odległości między warstwami, mniejszy stopień uporządkowania, jak i również wakancje i luki w sieci krystalicznej.



Rys. 2. Porównanie struktury grafitu (A) i węgla aktywnego (B) [9].

Węgłe aktywne w swojej strukturze posiadają wiele grup funkcyjnych. Mogą one pochodzić z surowca wyjściowego i w wyniku karbonizacji stać się częścią struktury chemicznej powierzchni sorbentu lub zostać z nią związane w wyniku dalszych działań [11]. Zaliczamy do nich ugrupowania: węgiel - tlen, węgiel - azot, węgiel - halogen i węgiel - siarka. Są one zdolne do wymiany jonowej. Najistotniejszą rolę na powierzchni węgli aktywnych odgrywają grupy węgiel - tlen, o charakterze kwasowym, które zwiększają właściwości jonowymienne węgli aktywnych [11] [12].

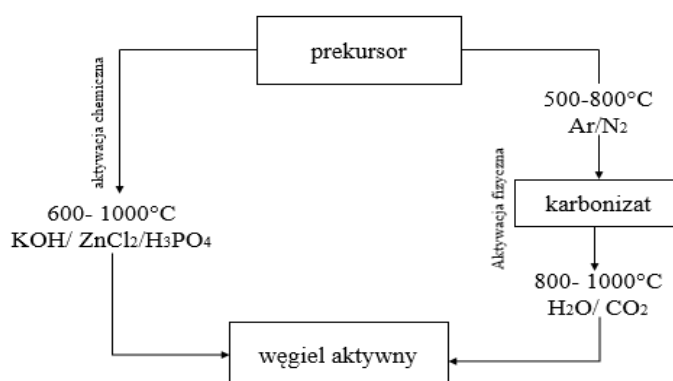
3. SUROWCE STOSOWANE DO OTRZYMANIA WĘGLI AKTYWNYCH

W celu otrzymania węgla aktywnych wykorzystuje się różnorodne substancje pochodzenia organicznego, m.in. drewno, węgiel brunatny i kamienny, koks, torf, skorupy orzechów, pestki owoców czy nawet odpady przemysłowe [6], [11]. Surowe wyjściowe powinny się charakteryzować możliwie jak najwyższą zawartością węgla pierwiastkowego, niską zawartością części lotnych i substancji nieorganicznych. Ponadto powinny odznaczać się odpornością mechaniczną i termiczną, dostępnością oraz stosunkowo niską ceną [9].

Prekursory stosowane do produkcji węgla aktywnych to przede wszystkim węgiel kopalny i drewno. Wykorzystywane są ze względu na relatywnie łatwe tworzenie w nich silnie rozwiniętej struktury porowatej podczas procesów karbonizacji i aktywacji gazami utleniającymi. Duże zainteresowanie w aspekcie otrzymywania węgla aktywnych budzą też łupiny orzechów kokosowych. Otrzymane z nich węgle aktywne odznaczają się niską ścieralnością oraz wysoką zdolnością adsorpcyjną [13], [14].

4. OTRZYMYWANIE WĘGLI AKTYWNYCH

Węgle aktywne można otrzymać dwiema metodami, które znacznie różnią się od siebie. Pierwsza z nich to aktywacja fizyczna, która zwana jest również termiczną. Obejmuje ona dwa etapy. Pierwszym z nich jest karbonizacja surowca wyjściowego w strumieniu gazu obojętnego (bez dostępu powietrza) w temperaturze poniżej 800°C [15]. Podczas tego procesu wydzielają się części lotne i powstaje pierwotna struktura porowata. Następnym etapem jest aktywacja uzyskanego karbonizatu, podczas której odbywa się obróbka gazami utleniającymi do których możemy zaliczyć tlen, ditlenek węgla, a także parę wodną. Proces ten odbywa się w zakresie temperatur 800- 900°C. Po preparatyce prekursora otrzymujemy amorficzny materiał węglowy, bogaty w węgiel pierwiastkowy (85- 95% wag.).



Rys. 3. Schemat otrzymywania węgla aktywnych

Natomiast aktywacja chemiczna jest procesem jednoetapowym, który polega na aktywacji zaimpregnowanego prekursora w wysokiej temperaturze, w strumieniu gazu inertnego. Aktywatorami są w tym przypadku głównie wodorotlenek potasu, chlorek cynku(II) i kwas fosforowy(V) [11], [14] [16].

4.1. KARBONIZACJA

Karbonizaty o pożądanych właściwościach otrzymuje się dzięki odpowiedniemu doborowi warunków, w których odbywa się piroliza materiałów węglowych. Do tych parametrów możemy zaliczyć: temperaturę końcową, czas karbonizacji, szybkość wzrostu temperatury podczas procesu, a także atmosferę w jakiej odbywa się piroliza. Jednak najważniejszym parametrem tego procesu jest temperatura końcowa. Jest ona związana z koniecznością doprowadzenia pokaźnej ilości energii, w celu rozerwania mniej trwałych wiązań chemicznych, a także oddestylowania do otoczenia lotnych produktów termicznego rozkładu prekursora. Dodatkowo w karbonizacji musi dojść do uporządkowania zwartej substancji węglowej.

Drugim parametrem, który ma istotny wpływ na pirolizę materiału wyjściowego jest atmosfera, w której ten proces jest prowadzony. Oddziałuje ona na termiczny rozkład węgla, a także wpływa na przebieg wtórnych reakcji produktów karbonizacji między sobą. Podczas pirolizy wydzielają się gazy i pary, które są usuwane z przestrzeni reakcyjnej za pomocą przepływającego gazu inertnego lub spalinowego. Wpływa to na powstanie mniejszej ilości produktu, który jednak jest bardziej reaktywny.

Karbonizacja jest prowadzona przede wszystkim w celu otrzymania w granulkach i ziarnach pożądanej porowatości, a także uporządkowania zwartej struktury węglowej, które powinno być znacznie większe niż w prekursorze. Temperatura i atmosfera mają zasadniczy wpływ na reakcyjność karbonizatu w trakcie oddziaływania z gazowym aktywatorem. Reakcyjność karbonizatu jest intensywniejsza, gdy uzyskana porowatość jest większa oraz gdy zwarta substancja węglowa jest mniej uporządkowana. Objętość porów powinna być duża, gdyż ma to wpływ na dyfuzję gazowego aktywatora do środka granul. Zostaje także zwiększona powierzchnia wewnętrzną węgla osiągalna dla przemian chemicznych [6].

4.2. AKTYWACJA

Po procesie karbonizacji surowiec poddawany jest kolejnemu etapowi jakim jest aktywacja. Ma ona na celu powiększenie średnic drobnych porów i nowych porów po karbonizacji. Aktywacja może być prowadzona metodami fizycznymi lub chemicznymi, a nawet mieszanymi fizyczno- chemicznymi.

W procesie aktywacji fizycznej surowce są aktywowane przy zastosowaniu pary wodnej, tlenu lub ditlenek węgla w zakresie temperatur 800 - 1100°C [5]. Wykorzystywany jest również tlen oraz mieszanina tych gazów [17]. Do najważniejszych parametrów procesu, które mają znaczący wpływ na rozwinięcie struktury porowatej zaliczamy temperaturę, reaktywność karbonizatu, a także reakcyjność czynnika aktywującego. Najsilniej utleniającym czynnikiem jest tlen, natomiast najslabiej dwutlenek węgla. Ten ostatni wpływa jednak korzystnie na rozwinięcie struktury mikroporowatej w karbonizacie, natomiast para wodna rozwija struktury o znacznie większym udziale mezoporów [6].

W przeciwieństwie do aktywacji fizycznej, aktywacja chemiczna jest procesem jednoetapowym. Surowiec po wcześniejszym zaimpregnowaniu albo wymieszaniu z czynnikiem aktywującym, poddawany jest obróbce wysokotemperaturowej, w atmosferze gazu inertnego [9]. Aktywatory stosowane w tym procesie to między innymi chlorek cynku (II), kwas fosforowy (V), wodorotlenek potasu [18], kwas siarkowy (VI) i chlorek wapnia [5]. Podczas aktywacji chemicznej, może być pominięty etap karbonizacji, ze względu na znacznie większą reaktywność czynników aktywujących. Możliwe jest także na obniżenie temperatury procesu, jak i również skrócenie czasu potrzebnego na efektywne rozwinięcie powierzchni wewnętrznej surowca [19].

W porównaniu do aktywacji fizycznej, aktywacja chemiczna uważana jest za lepszą metodę otrzymywania węgla aktywnego ze względu na niższe temperatury, a także na krótszy czas procesu. Pozwala na pominięcie etapu karbonizacji. Uzyskana powierzchnia właściwa węgla aktywnego jest dobrze rozwinięta, charakteryzuje się dobrze zdefiniowaną strukturą porowatą, a także niską zawartością popiołu. Jednak ten proces posiada również wady, do których zaliczamy konieczność stosowania drogich i korozyjnych czynników aktywujących, a także konieczność odprowadzania nadmiaru czynnika utleniającego i produktów ubocznych z przestrzeni reakcyjnej [9].

5. ZASTOSOWANIE ADSORPCJI NA WĘGLACH AKTYWNYCH

Węgiel aktywny występuje w trzech podstawowych formach, do których zaliczamy proszek, granulaty bądź postać włóknistą. Każda postać ma przypisane swoje specyficzne zastosowanie [5].

Węgły aktywne w postaci granulowanej i pylistej zazwyczaj wykorzystuje się do adsorpcji z fazy ciekłej. Wymaga się od nich, aby w strukturze porowatej posiadały znaczny udział makroporów, gdyż ułatwia to znacznie dyfuzję dużych cząsteczek adsorbentu z fazy ciekłej do wnętrza struktury porowatej ziarna bądź granulki węgla aktywnego. Do podstawowych zastosowań węgli aktywnych w układzie ciecz- ciało stałe zalicza się odbarwianie, usuwanie substancji zapachowych i poprawę smaku roztworów [8]. Są bardzo ważnym adsorbentem w procesach oczyszczania ścieków i wody pitnej, zwłaszcza z substancji toksycznych o niskiej masie cząsteczkowej. Włókniste węgle aktywne stosowane są przede wszystkim do oczyszczania strumieni gazów i cieczy w procesach przemysłowych, jak i również do usuwania substancji odpowiedzialnych za smak, fenoli, barwników i mikroorganizmy podczas procesów uzdatniania wody [17].

Węgły aktywne w procesach adsorpcyjnych wykorzystuje się w wielu gałęziach przemysłu, do których zaliczamy przemysł spożywczy, chemiczny, farmaceutyczny, petrochemiczny, ciężki i wydobywczy. Znalazły zastosowanie w ochronie środowiska, technologiach nuklearnych i próżniowych i oczywiście w medycynie. W tabeli 1 zostały przedstawione zastosowania adsorpcji na węglach aktywnych [11].

Tab. 1. Zastosowanie adsorpcji na węglach aktywnych

Dziedzina	Wykorzystywane własności	Zastosowania
------------------	---------------------------------	---------------------

Medycyna	Adsorpcja	- właściwości antybakteryjne, - dezodoryzacja niektórych zabiegów chirurgicznych, -leczenie w ostrych nieżytach żołądka, - kapsuły węgla aktywnego jako implanty w organizmie z zaadsorbowanymi na ich powierzchni lekami, które są sukcesywnie dostarczane do organizmu, - mikrofilmy z zaaplikowanym węglem aktywnym do transfuzji krwi, - adsorpcja substancji szkodliwych takich jak alkaloidy, pestycydy, sole metali ciężkich.
P r z e m y s ł spożywczy	Adsorpcja z fazy ciekłej	- usuwanie nieprzyjemnych zapachów, barw, niepożądanych substancji, - poprawa jakości produktów spożywczych - przemysł cukrowniczy: odbarwianie i oczyszczanie syropów glukozowych,
P r z e m y s ł wydobywczy		- odzysk złota,
Petrochemia		- usuwanie merkaptanów z benzyny,
P r z e m y s ł ciężki		- oczyszczanie i filtracja roztworów po kąpielach galwanicznych,
P r z e m y s ł farmaceutyczny i chemiczny		-odbarwianie i oczyszczanie związków organicznych, - odzyskiwanie wartościowych substancji np. siarki, - odzyskiwanie rozpuszczalników organicznych, - preparatyka substancji do zastrzyków podskórnych,

O c h r o n a środowiska		- uzdatnianie wody pitnej: redukcja zabarwienia i usuwanie substancji mających niekorzystny wpływ na zapach i smak, odchlorowanie, usuwanie z wody mikrozanieczyszczeń (detergenty, metale ciężkie, substancje rakotwórcze, pestycydy i inne), - technologia oczyszczania ścieków i regeneracja wody (obróbka ścieków w oczyszczalniach),
	Adsorpcja z fazy gazowej	- usuwanie niebezpiecznych gazów i odorów (adsorpcja par rtęci, usuwanie toksycznych związków zawierających siarkę z gazów spalinowych, gazów odlotowych z elektrowni, elektrociepłowni, usuwanie tlenków azotu z gazów odlotowych, usuwanie rozpuszczalników i lotnych związków organicznych
Odzysk		- rozdzielanie mieszanin gazów na poszczególne składniki bądź ich grupy,
Technologia próżniowa		- adsorpcja gazów i par głównie rtęci na węglach aktywnych chłodzonych do niskich temperatur w celu zachowania czystości układu próżniowego.

Źródło: opracowanie własne na podstawie [5], [11], [15], [17].

6. DESORPCJA ZAADSORBOWANYCH ZWIĄZKÓW Z WĘGLI AKTYWNYCH

Proces desorpcji umożliwia odzyskanie zaadsorbowanej substancji i przywraca adsorbentowi jego właściwości sorpcyjne, co umożliwia jego ponowne zastosowanie. Proces desorpcji potrzebuje największego zapotrzebowania energetycznego w całym cyklu adsorpcyjno-desorpcyjnym.

W praktyce przemysłowej najczęściej stosowanym sposobem desorpcji jest desorpcja termiczna. Podczas tego procesu, gaz obojętny pełni rolę czynnika wymywającego zaadsorbowaną substancję z adsorbentu, a także dostarcza ciepło do desorpcji.

Proces desorpcji z ziaren węgla aktywnego składa się z następujących etapów:

- oderwanie się cząsteczek desorbowanej substancji od miejsc aktywnych znajdujących się wewnątrz porów węgla aktywnego,
- dyfuzja cząsteczek substancji z wnętrza do powierzchni ziarna węgla aktywnego,
- odparowanie cząsteczek desorbowanej substancji z zewnętrznej powierzchni węgla aktywnego,
- usunięcie zdesorbowanej substancji z powierzchni ziarna węgla aktywnego.

Szybkość desorpcji jest uwarunkowana dyfuzją wewnątrz porów ziarna adsorbentu, wielkością współczynnika wnikania masy od powierzchni ziarna do fazy gazowej, a także zależy od kształtu izotermy adsorpcji [20].

Zważając na wysoki koszt adsorbentów węglowych, często wykorzystuje się procesy regeneracji zużytych adsorbentów. Umożliwia to zmniejszenie kosztów związanych z aplikacją tych produktów. Regeneracja adsorbentu węglowego musi zawsze spełniać następujące wymagania:

- odtworzenie początkowej struktury porowatej - produkt po procesie regeneracji musi odznaczać się strukturą porowatą w stosunku porównywalnym lub lepszym od świeżego adsorbentu,
- całkowite unieszkodliwienie powstających odpadów wtórnych – aspekt ten dotyczy usuwaniu zanieczyszczeń powstających w strumieniu gazów odlotowych i odnosi się
- do dopalania zdesorbowanych związków, a następnie doczyszczania pozostałych gazów,
- opłacalność ekonomiczna – wszystkie koszty procesu muszą być opłacalne w porównaniu do kosztów wytwarzania nowego adsorbentu węglowego i kosztów magazynowania produktu poeksploatacyjnego.

Metody regeneracji zużytych adsorbentów węglowych po procesach adsorpcji zanieczyszczeń z fazy ciekłej oraz gazowej można podzielić na:

- termiczne,
- chemiczne,
- ekstrakcyjne i utleniania,
- gazowe,
- próżniowe,
- elektryczne i elektrochemiczne,

- inne: biologiczne np. wykorzystujące promieniowanie rentgenowskie.

7. TERMICZNA REGENERACJA WĘGLI AKTYWNYCH

Najpowszechniejszymi metodami regeneracji zużytych węgli aktywnych po procesie adsorpcji wykorzystywanymi w przemyśle są metody termiczne. Regeneracja adsorbentów węglowych polega na termicznej obróbce, najczęściej w atmosferze przegrzanej pary wodnej, azotu, ditlenku węgla lub spalin [21]. Proces regeneracji jest prowadzony w piecach półkowych lub obrotowych oraz w reaktorach fluidyzacyjnych, w zakresie temperaturowym 870-980°C. Czas przebywania regenerowanego węgla aktywnego w strefie reakcji oscyluje w przedziale 0,5-1,5h.

Termiczna regeneracja zazwyczaj przebiega dwustopniowo. Podczas pierwszego etapu, w którym nagrzewa się złożę regenerowanego adsorbentu, dochodzi do termicznej desorpcji zaadsorbowanych zanieczyszczeń. Natomiast drugi etap polega na reaktywacji czynnikiem utleniającym (para wodna, ditlenek węgla lub tlen). W zakresie temperatur 450-700°C desorpcja jest połączona z pirolizą zaadsorbowanych związków. W wyższych temperaturach 750-900°C ma miejsce destrukcja termiczna zaadsorbowanych związków organicznych. Jest ona połączona z częściowym zgazowaniem węglowego szkieletu adsorbentu, które wpływa korzystnie na polepszenie parametrów struktury porowatej adsorbentu, szczególnie gdy nie została ona całkowicie wykształcona podczas procesu produkcyjnego.

Poeksploatacyjne adsorbenty węglowe kierowane do regeneracji muszą odznaczać się wysoką wytrzymałością mechaniczną. Ten parametr zapobiega ich ścieraniu się w trakcie tego procesu i umożliwia osiągnięcie odpowiedniego uzysku produktu. Doświadczenia eksploatacyjne instalacji służącej do regeneracji węgli aktywnych wskazują, iż uzysk regeneratu - z uwzględnieniem strat powstających na skutek ścierania wsadu i częściowego zgazowania matrycy węglowej – wykazuje, że w prawidłowo przeprowadzonym procesie wynosi ok. 85-95% w przeliczeniu na suchą masę [16], [22].

1. ODZYSK ZAADSORBOWANYCH ZWIĄZKÓW

Podczas termicznej regeneracji węgli aktywnych zaadsorbowane związki ulegają destrukcji. W celu odzyskania cennych substancji konieczne jest zastosowanie innej metody np. węgle

aktywne wykorzystuje się do selektywnego rozdzielania mieszanin gazowych. Ma to na celu minimalizację emisji szkodliwych związków do atmosfery bądź odzysk pożądanych substancji np. kofeiny lub wodoru, oraz ich ponowne wykorzystanie albo przetwarzanie.

Zmiennociśnieniowa adsorpcja (PSA) umożliwia selektywny rozdział mieszanin gazowych. Polega ona na dobraniu takich warunków i adsorbentu, aby na złożu selektywnie adsorbował się jeden ze składników mieszaniny gazowej. Po wysyceniu się złoża adsorbentu obniża się ciśnienie desorbując zaadsorbowany składnik. Może to być zarówno produkt jak i odpad. Technologie wykorzystujące proces zmiennociśnieniowej adsorpcji są powszechnie wykorzystywane w instalacjach produkujących wodór z gazu ziemnego, do oczyszczania wodoru z ditlenku węgla oraz do produkcji tlenu i azotu z powietrza [23],[24].

Kofeina jest jedną z ważnych substancji na rynku farmaceutycznym i spożywczym. Proces odzyskiwania kofeiny przy wykorzystaniu węgla aktywnego może się odbywać przy zastosowaniu cieczy w stanie nadkrytycznym, w przypadku kofeiny jest to nadkrytyczny ditlenek węgla. Zwilżone zielone ziarna kawy (zawartość wilgoci min. 50%) są lokowane w naczyniach ekstrakcyjnych, natomiast węgiel aktywny znajduje się w naczyniach adsorpcyjnych. Proces ten jest prowadzony w zakresie ciśnień 180-300 barów i temperaturze 40-90°C. Krążący CO₂ ekstrahuje kofeinę z ziaren kawy i jest ona zatrzymywana na węglu aktywnym. Kofeina z adsorbentu może być odzyskana poprzez kontaktowanie się węgla aktywnego z gazem inertnym w temperaturze 360°C. Nasycony strumień gazu jest kierowany do skrubera, gdzie kofeina jest adsorbowana przez wodę, a następnie krystalizowana [25].

3. Część doświadczalna

3.1 Zakres badań

Zakres badań obejmował:

- dobór warunków pracy sorbentu.
- dobór materiału sorpcyjnego
- charakterystyka fizykochemiczna sorbentów
- określenie aktywności sorbentów w warunkach laboratoryjnych w sorpcji modelowego składnika występującego w paliwie silnikowym.

Przebadano:

1. CARBON – WD/extra - formowany węgiel aktywny (o średnicy granul ok. **1 mm**) specjalnie przygotowany do oczyszczania wody oraz powietrza (pochłaniacz zapachów), produkowany przez Gryfskand.

2. NORIT RB2 – formowany (o średnicy granul ok. **2 mm**) otrzymany z węgla kamiennego nieznanego typu w aktywacji parowo-gazowej przez holenderską firmę.

3. CARBON - BA11 - formowany węgiel aktywny (o średnicy granul ok. **4 mm**) otrzymany z węgla kamiennego poprzez aktywację parą wodną. Przeznaczony do adsorpcji par związków organicznych z powietrza i innych gazów, odzysku rozpuszczalników, dezodoryzacji, par metali ciężkich, może być stosowany do sorpcji w fazie gazowej.

Charakteryzuje się dobrą wytrzymałością mechaniczną, powierzchnią BET ok. 1050 m²/g, zawiera ok. 12% popiołu i ok. 5% wilgoci.

4. **CARBON CWZ 22 (4 – 8) – kawałkowy** (różnej wielkości kawałki od kilku do kilkunastu mm), produkowany na bazie węgla drzewnego w procesie aktywacji parą wodną. Jest to węgiel o odczynie zasadowym.

3.2. Metodyka prowadzenia badań

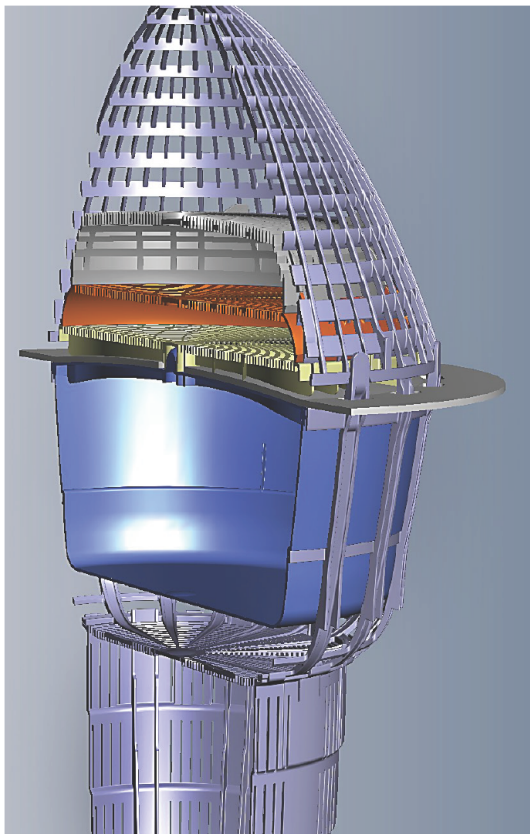
Proponowany produkt będzie charakteryzował się właściwościami użytkowymi pozwalającymi na jego długotrwałą eksploatację.

Do zalet opracowanego Filtra studzienkowego należy:

- Usuwanie zanieczyszczeń u ich źródła (np. w studzienkach ściekowych zlokalizowanych w pobliżu stacji paliw)
- Filtr węglowy będzie usuwał zanieczyszczenia węglowodorowe, metale ciężkie i inne zanieczyszczenia.
- Znaczna żywotność pozwalająca na okresową wymianę samych wkładów zawierających sorbenty, zaś obudowa byłaby eksploatowana w okresach kilkuletnich.

- funkcjonalność uzyskanego produktu:

- Konstrukcja filtra pozwala na jego zawieszenie w studziencie, tak aby był traktowany jako element pływający który nie blokuje przepływu cieczy. Umożliwia to jego pełne działanie, co zostało przedstawione na rysunku 4.

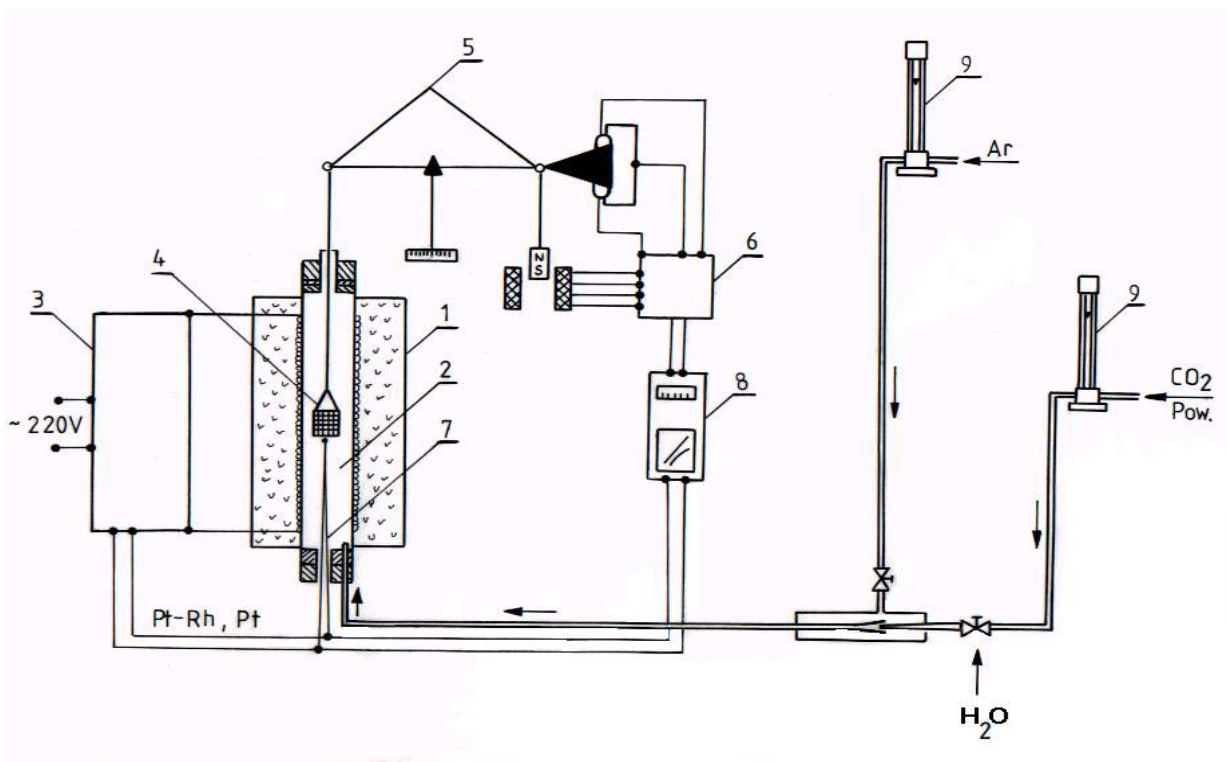


Rys. 4. Widok filtra do oczyszczania wód opadowych

Wody opadowe powinny przechodzić przez azurowa konstrukcję filtra zawierającego sorbent węglowy do eliminacji węglowodorów pochodzących z użytkowania produktów naftowych. Innowacyjność nowego produktu i nowej technologii polega na zastosowaniu systemu oczyszczania u źródła zanieczyszczeń ze stacji paliw co uczyni je bardziej ekologicznymi.

3. 3. Opis stanowiska badawczego

Badania termograwimetryczne węgla przeprowadzono w aparaturze termograwimetrycznej (TG). Schemat aparatury przedstawiono na rys. 5.

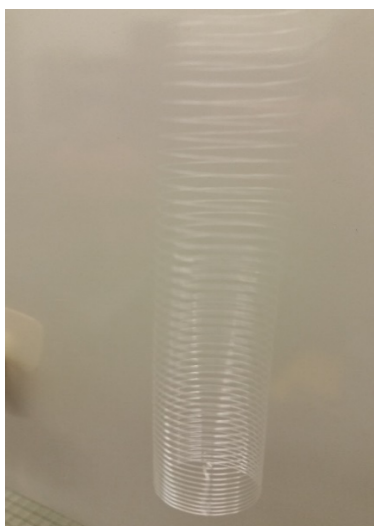


Rys5. Schemat aparatury termograwimetrycznej.

W skład aparatury wchodzi rezystancyjny piec rurowy (1), z umieszczoną w nim współosiowo rurą kwarcową (2), zasilany z sieci prądu przemiennego przez programowany regulator temperatury (3). Wewnątrz rury kwarcowej zamkniętej korkami z obu stron, przez otwór w korku górnym umieszcza się naczynko z siatki żaroodpornej (4) z badaną próbką. Naczynko zawieszane jest za pomocą żaroodpornego drutu na jednym z ramion wagi analitycznej (5), drugie ramię wagi sterowane jest elektroniczną, fotoelektryczno- elektromagnetyczną przystawką (6), służącą do automatycznego kompensowania i rejestracji zmian masy próbki w naczynku podczas badanego procesu. Zapis zmian masy i temperatury, mierzonej termoelementem (7), odbywa się na wspólnej taśmie rejestrującego, wielopunktowego kompensatora elektronicznego (8). Do dolnej części pieca wprowadza się, poprzez rotametry (9), kontrolowane ilości gazów reaktywnych lub obojętnych. Gaz obojętny (argon) przed wprowadzeniem do pieca oczyszczano od śladów wilgoci (adsorpcja na sicie molekularnym typu 4A) i resztek tlenu (utlenianie na metalicznej miedzi). W aparaturze tej wykonano termogramy w argonie i w powietrzu, podające zależność ubytku masy próbki w zakresie temperatur 20-900°C.



Rysunek 6. Widok aparatury termograwimetrycznej



Rysunek 7. Widok sprężynki kwarcowej

3.4. Wyniki badań i dyskusja

Dokonano analizy ich struktury porowatej i charakteru chemicznego powierzchni porów.

Badania te obejmowały:

- wyznaczenie parametrów struktury porowatej węgla aktywnych za pomocą badań w grawimetrycznej wysokopróżniowej aparaturze sorpcyjnej z wagami typu McBaina i Bakra. Na podstawie izoterm adsorpcji CO_2 oraz adsorpcji/desorpcji benzenu wykonanych w temp. 25°C obliczono objętość (V), powierzchnię oraz rozkład mikro- i mezoporów, średnią szerokość porów oraz powierzchnię BET (S_{BET});

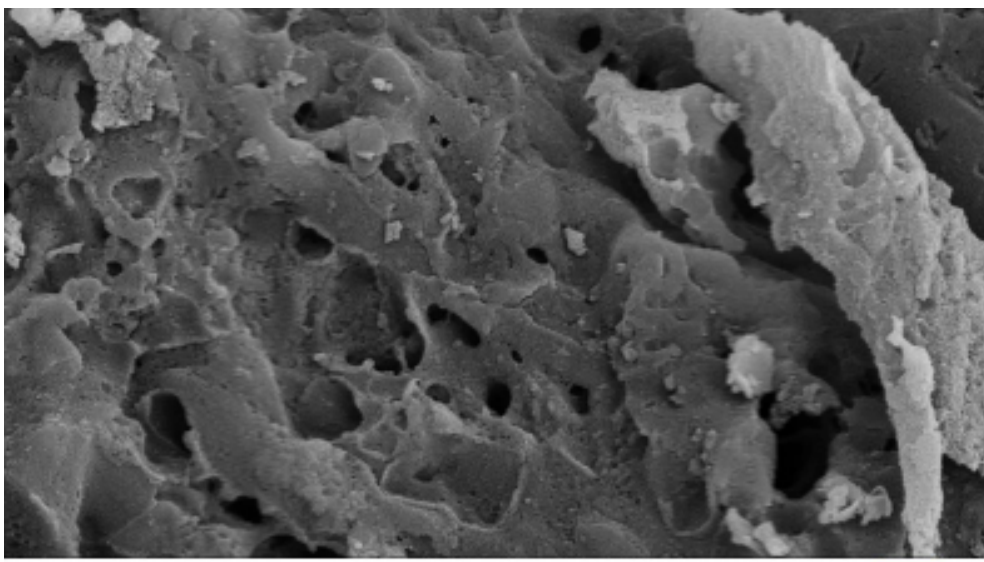
- analizę techniczną węgla aktywnych przeprowadzono zgodnie z normami (PN - 80/G - 04511, 04512, 04516); w ten sposób oznaczono zawartość wilgoci (W), substancji mineralnej (A^d) oraz części lotnych (V^{daf});
- zdjęcia SEM (ang. Scanning Electron Microscopy) wraz z analizą EDS (ang. Energy dispersive X-Ray Spectroscopy). Analiza EDS pozwoliła na określenie składu pierwiastkowego powierzchni porów węgla aktywnych.

Badania sorpcyjne

Struktura porowata węgla aktywnego została scharakteryzowana przy wykorzystaniu badań na grawimetrycznej wysokopróżniowej aparaturze sorpcyjnej z wagami typu McBaina i Bakra. Na podstawie izoterm adsorpcji CO_2 oraz adsorpcji i desorpcji benzenu wykonanych w temperaturze $25^\circ C$ obliczono objętość, powierzchnię oraz rozkład mikro- i mezoporów, średnią szerokość porów oraz powierzchnię BET. Rozkład objętości i powierzchni mezoporów w zależności od ich szerokości został obliczony z izoterm desorpcji benzenu w zakresie ciśnień względnych (p/p_0) 0,175-0,96, na podstawie równania Kelvina. Biorąc pod uwagę grubość zaadsorbowanej warstwy oraz zakładając szczelinowy kształt porów, objętość mikroporów została obliczona poprzez odjęcie całkowitej objętości mezoporów od objętości Gurwicza, za którą uznano objętość benzenu zaadsorbowaną przy ciśnieniu względnym 0,93. Powierzchnia BET została obliczona na podstawie teorii adsorpcji wielowarstwowej Brunauera, Emmetta i Tellera, z zastosowaniem izoterm adsorpcji benzenu w zakresie ciśnień względnych p/p_0 0-0,125. Do interpretacji izotermi ditlenku węgla wykorzystano teorię objętościowego zapełniania porów Dubinina i Raduszkiewicza. Umożliwiło to obliczenie objętości mikroporów dostępnych dla ditlenku węgla. Odejmując od niej objętość mikroporów, policzoną na podstawie izoterm benzenu, uzyskano objętość submikroporów, czyli mikroporów niedostępnych dla cząsteczek benzenu, ale osiągalnych dla cząsteczek ditlenku węgla. Objętość submikro- i mikroporów przeliczono na powierzchnię. Zauważalne jest to, że powierzchnia BET i łączna powierzchnia mikro- (w tym submikro-) i mezoporów nie mogą mieć takich samych wartości. Powierzchnia BET nie obejmuje powierzchni submikroporów, gdyż jest liczona wyłącznie na podstawie izoterm adsorpcji benzenu.

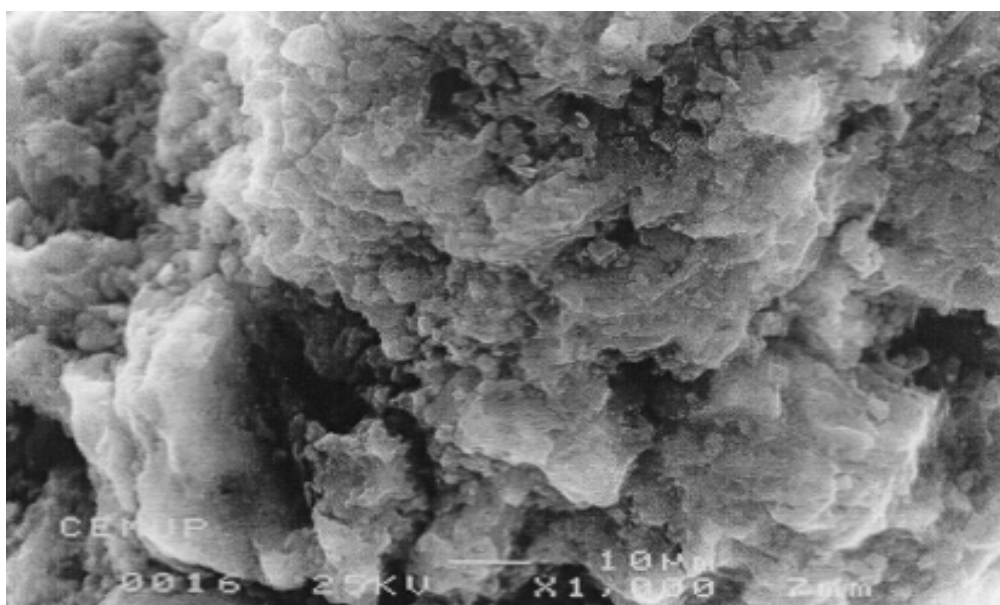
W badaniach stosowano następujące węgle aktywne:

1. **CARBON – WD/extra** - formowany węgiel aktywny (o średnicy granul ok. 1 mm) specjalnie przygotowany do oczyszczania wody oraz powietrza (pochłaniacz zapachów), produkowany przez Gryfskand.



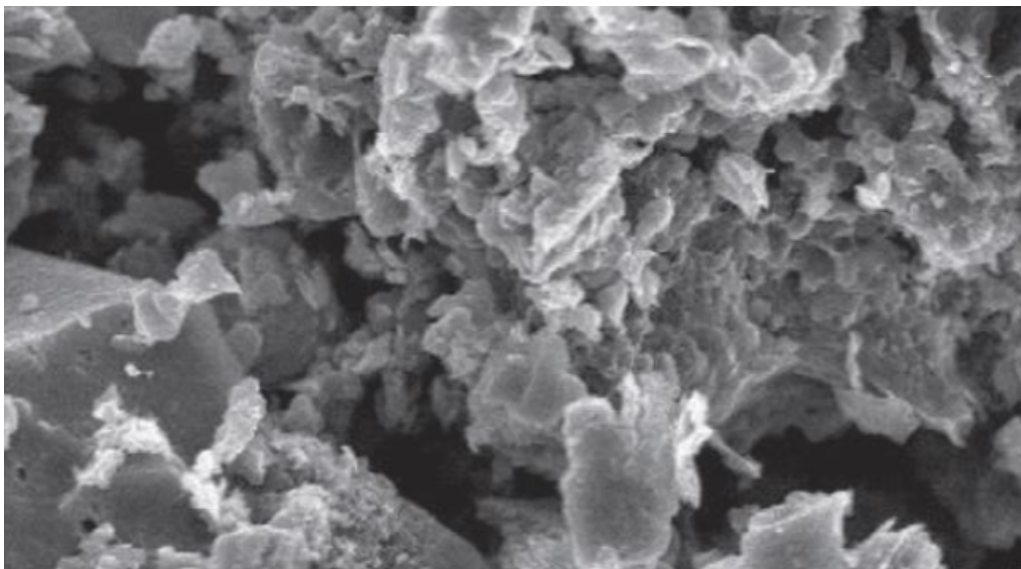
Rysunek 8. Zdjęcie SEM węgla aktywnego WD-extra.

2. **NORIT RB2 – formowany** (o średnicy granul ok. **2 mm**) otrzymany z węgla kamiennego nieznanego typu w aktywacji parowo-gazowej przez holenderską firmę.



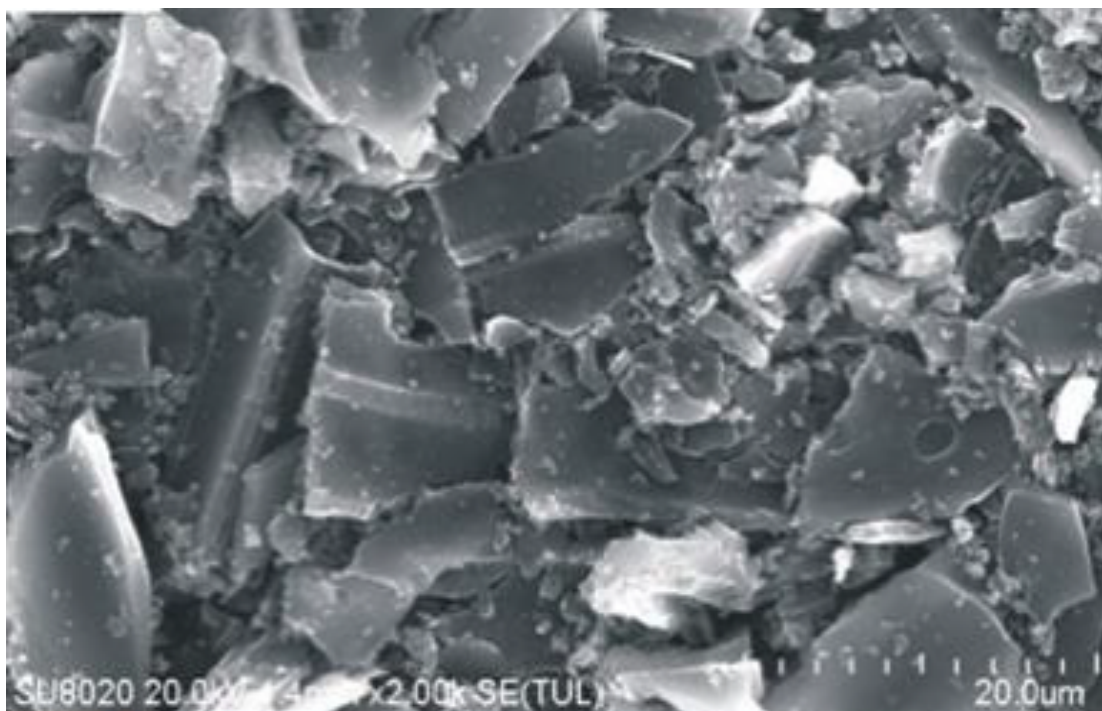
Rysunek 9. Zdjęcie SEM węgla aktywnego Norit-RB2.

3. **CARBON - BA11 - formowany** węgiel aktywny (o średnicy granul ok. **4 mm**) otrzymany z węgla kamiennego poprzez aktywację parą wodną. Przeznaczony do adsorpcji par związków organicznych z powietrza i innych gazów, odzysku rozpuszczalników, dezodoryzacji, par metali ciężkich, może być stosowany do sorpcji w fazie gazowej. Charakteryzuje się dobrą wytrzymałością mechaniczną, powierzchnią BET ok. 1050 m²/g, zawiera ok. 12% popiołu i ok. 5% wilgoci.



Rysunek 10. Zdjęcie SEM węgla aktywnego Carbon BA11

4. **CARBON CWZ 22 (4 – 8) – kawałkowy** (różnej wielkości kawałki od kilku do kilkunastu mm), produkowany na bazie węgla drzewnego w procesie aktywacji parą wodną. Jest to węgiel o odczynie zasadowym.



Rysunek 11. Zdjęcie SEM węgla aktywnego CARBON CWZ 22

Cztery badane adsorbenty poddano analizie technicznej oznaczając zawartość wilgoci, popiołu i części lotnych, jej wyniki zamieszczono w tablicy 2.

Tablica 2. Wyniki analizy węgla aktywnych.

Rodzaj analizy	WD-extra	Norit-RB2	BA-11	CWZ-22/4-8
Postać adsorbentu	formowany	formowany	formowany	ziarnowy
Średnica granul, [mm]	d $\approx$ 1	d $\approx$ 2	d $\approx$ 4	kawałki różnej wielkości
Zawartość wilgoci W ^a , [%]	16,10	1,82	1,62	10,25
Zawartość popiołu A ^a , [%]	16,02	4,96	9,17	1,11
A ^d , [%]	19,09	5,05	9,32	1,24
Zawartość części lotnych, V ^a [%]	7,45	1,77	1,74	1,73
V ^{daf} [%]	10,98	1,90	1,95	1,95
Zawartość balastu (W ^a +A ^a), [%]	32,12	6,78	10,79	11,36
EDS [%]				
C	96,0 $\pm$ 2,0	90,7 $\pm$ 1,4	88,35 $\pm$ 4,18	93,60 $\pm$ 0,74
O	0,96 $\pm$ 1,92	6,80 $\pm$ 2,14	10,57 $\pm$ 4,08	5,50 $\pm$ 0,69
Mg	0,50 $\pm$ 0,33	0,03 $\pm$ 0,07	0,07 $\pm$ 0,07	0
Si	0,27 $\pm$ 0,28	0,09 $\pm$ 0,07	0,05 $\pm$ 0,06	0,06 $\pm$ 0,02
S	0,52 $\pm$ 0,22	0	0,02 $\pm$ 0,05	0,07 $\pm$ 0,03
Ca	0,87 $\pm$ 0,61	0	0,54 $\pm$ 0,55	0,13 $\pm$ 0,09
Al	0,04 $\pm$ 0,08	0	0,01 $\pm$ 0,02	0,09 $\pm$ 0,03
K	0,11 $\pm$ 0,21	1,30 $\pm$ 0,48	0,33 $\pm$ 0,22	0,09 $\pm$ 0,09
Cu	0,72 $\pm$ 1,18	0,83 $\pm$ 0,74	0	0

Na	0	$0,12 \pm 0,16$	0	$0,15 \pm 0,05$
P	0	$0,04 \pm 0,06$	$0,04 \pm 0,06$	$0,08 \pm 0,03$

Poniżej zamieszczono objętości i powierzchnie właściwe mikroporów obliczone z izoterm adsorpcji ditlenku węgla, zgodnie z teorią objętościowego zapełniania mikroporów Dubinina-Raduszkiewicza:

1. Carbon – WD/extra	$V_{\text{micCO}_2} = 0,154 \text{ cm}^3/\text{g}$	$S_{\text{CO}_2} = 405 \text{ m}^2/\text{g},$
2. Norit – RB2	$V_{\text{micCO}_2} = 0,218 \text{ cm}^3/\text{g}$	$S_{\text{CO}_2} = 573 \text{ m}^2/\text{g},$
3. Carbon - BA11	$V_{\text{micCO}_2} = 0,135 \text{ cm}^3/\text{g}$	$S_{\text{CO}_2} = 354 \text{ m}^2/\text{g},$
4. CARBON – CWZ22 (4 – 8)	$V_{\text{micCO}_2} = 0,231 \text{ cm}^3/\text{g}$	$S_{\text{CO}_2} = 606 \text{ m}^2/\text{g}.$

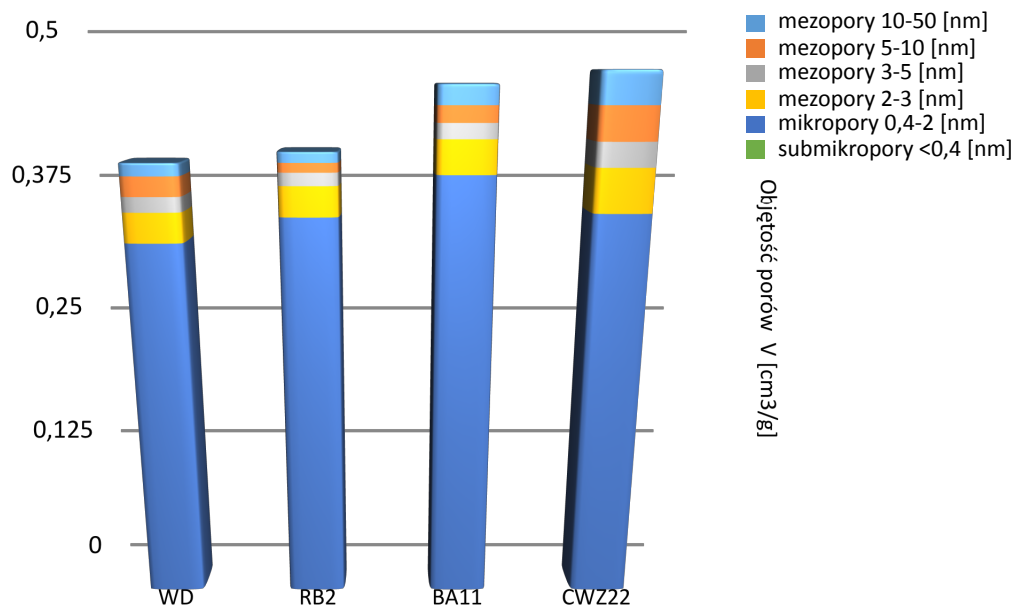
Objętości i powierzchnie właściwe sub-, mikro- i mezoporów obliczone z izoterm sorpcji benzenu dla czterech adsorbentów zamieszczono w tablicach 3 i 4 oraz w postaci histogramów na rysunkach 12 i 13.

Tab. 3. Rozkład objętości właściwej porów adsorpcyjnych.

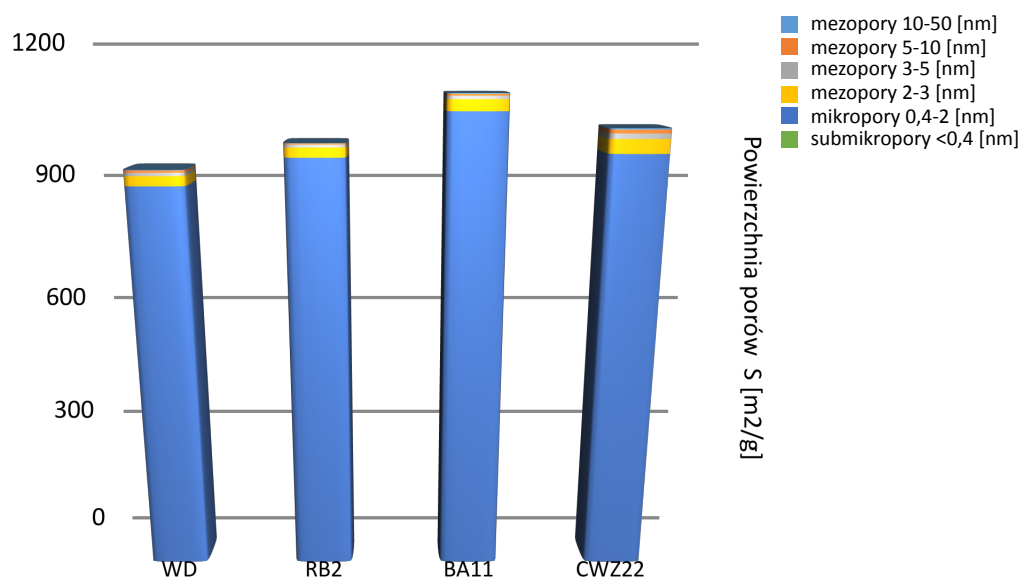
Rodzaj próbki	Objętość mikroporów o szerokościach [nm]:		Objętość mezoporów o efektywnych szerokościach w przedziałach [nm]:					Objętość mikro- i mezoporów $V_{mik} + V_{mez}$ [cm ³ /g]	Średnia szerokość mezoporów d_{mez} [nm]
	< 0,4	0,4 - 2	2 - 3	3 - 5	5 - 10	10 - 50	2 - 50		
	$V_{sub-mik}$ [cm ³ /g]	V_{mik} [cm ³ /g]	V_{2-3} [cm ³ /g]	V_{3-5} [cm ³ /g]	V_{5-10} [cm ³ /g]	V_{10-50} [cm ³ /g]	V_{2-50} [cm ³ /g]		
WD/Extra	0	0,327	0,026	0,013	0,017	0,011	0,067	0,394	3,82
Norit, RB2	0	0,349	0,026	0,011	0,008	0,009	0,054	0,403	3,51
Carbon, BA11	0	0,384	0,029	0,013	0,014	0,017	0,073	0,457	3,89
Carbon, CWZ22	0	0,352	0,038	0,021	0,029	0,028	0,116	0,468	4,31

Tab. 4. Rozkład powierzchni właściwej porów adsorpcyjnych.

Lp	Symbol węgla aktywnego	Powierzchnia mikroporów o szerokościach [nm]:		Powierzchnia mezoporów o efektywnych szerokościach w przedziałach [nm]:					Powierz. mikro- i mezoporów S _{mik} +S _{mez} [m ² /g]	Powierz. BET S _{BET} [m ² /g]
		< 0,4	0,4 - 2	2 - 3	3 - 5	5 - 10	10 - 50	2 - 50		
		S _{sub-mik} [m ² /g]	S _{mik} [m ² /g]	S ₂₋₃ [m ² /g]	S ₃₋₅ [m ² /g]	S ₅₋₁₀ [m ² /g]	S ₁₀₋₅₀ [m ² /g]	S ₂₋₅₀ [m ² /g]		
1	WD/Extra	0	903	22,0	7,1	5,0	1,0	35,1	938	776
2	Norit, RB2	0	964	21,6	6,0	2,5	0,7	30,8	995	863
3	Carbon, BA11	0	1061	24,9	7,0	4,0	1,6	37,5	1099	993
4	Carbon, CWZ22	0	972	31,3	11,6	8,3	2,6	53,8	1026	879



Rys. 12. Rozkład objętości właściwej porów w węglach aktywnych.



Rys. 13. Rozkład powierzchni właściwej porów w węglach aktywnych.

Pojemności sorpcyjne względem benzenu (składnika benzyn silnikowych) dla trzech wybranych charakterystycznych względnych prężności p/p_0 , wyrażone w cm^3/g i w g/kg zaadsorbowanego węglowodoru zamieszczono w tablicy 5.

Tab. 5. Pojemności sorpcyjne adsorbentów względem benzenu.

Lp	Symbol węgla aktywnego	Ilość adsorbowanego C_6H_6			Ilość adsorbowanego C_6H_6		
		$[\text{cm}^3/\text{g}]$			$[\text{gC}_6\text{H}_6 / \text{kg}_{\text{adsorbentu}}]$		
		$p/p_0=0,1$	$p/p_0=0,5$	$p/p_0=0,9$	$p/p_0=0,1$	$p/p_0=0,5$	$p/p_0=0,9$
1	WD-extra	0,310	0,350	0,394	330,0	372,6	419,4
2	Norit-RB2	0,350	0,377	0,403	372,6	401,3	429,0
3	BA-11	0,377	0,418	0,457	401,3	445,0	486,5
4	CWZ-22/4-8	0,353	0,407	0,468	375,8	433,3	498,2

4.7. Wnioski

W przeprowadzonych badaniach wykazano, że węgiel o symbolu CWZ-22/4-8 charakteryzuje się najlepszym udziałem mezoporów w strukturze porowatej w porównaniu do pozostałych.

Ilości adsorbowanego benzenu przez węgle aktywne mieści się w granicach 419 do 498 gram benzenu na kg_{adsorbentu}.

Najlepszym sorbentem do sorpcji benzenu okazał się węgiel aktywny **CWZ-22/4-8**.

Rosnącą sorpcję benzenu przez badane węgle można przedstawić następująco:

WD-extra  **Norit-RB2**  **BA-11**  **CWZ-22/4-8**

5. Literatura

- [1] Ś.-B. M. Kowal A., *Oczyszczanie wody*. Warszawa- Wrocław: PWN, 2007.
- [2] Bansal R., Goyal M., *Adsorpcja na węglu aktywnym*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowo- Techniczne, 2009.
- [3] Ościk J., *Adsorpcja*, 2nd ed. Warszawa: PWN, 1979.
- [4] P. T., “Oczyszczanie powietrza ze związków organicznych w procesach technologicznych,” *Lakiernictwo*, vol. 4, pp. 49–52, 2002.
- [5] J. W. Kim, M. H. Sohn, D. S. Kim, S. M. Sohn, and Y. S. Kwon, “Production of granular activated carbon from waste walnut shell and its adsorption characteristics for Cu²⁺ion,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 85, no. 3, pp. 301–315, 2001.
- [6] C. J. Jankowska H., Świątkowski A., *Węgiel aktywny*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowo- Techniczne, 1985.
- [7] Ś. M. Borowieki T., Kijeński J., Machnikowski J., *Czysta energia, produkty chemiczne i paliwa z węgla – ocena potencjału rozwojowego*. Zabrze: Wydawnictwo Instytutu Chemicznej Przeróbki Węgla, 2008.

- [8] J. Choma, M. Jaroniec, and E. A. Ustinov, "Adsorpcyjna charakterystyka węgla aktywnych o bardzo dobrze rozwiniętej porowatości," *Ochrona Środowiska*, vol. 26, no. 4, 2004.
- [9] P. Nowicki and R. Pietrzak, "Węgle aktywne wzbogacone w azot - otrzymywanie, właściwości i potencjalne zastosowanie," *Adsorbenty i Katal. Wybrane Technol. a Środowisko*, pp. 129–144, 2012.
- [10] Menéndez-Díaz J.A., Gullón M., "Types of carbon adsorbents and their production," *Interface Sci. Technol.*, vol. 7, pp. 1–47, 2006.
- [11] Kobyłka A., "Zastosowanie adsorpcji na węglu aktywnym w różnych układach technologicznych oczyszczalni ścieków application of adsorption on activated carbon in various," *Tech. Issues*, vol. 4, pp. 27–34, 2016.
- [12] M. Repelewicz, K. Jedynak, and J. Choma, "Struktura porowata i chemia powierzchni węgla aktywnych modyfikowanych kwasami nieorganicznymi," *Ochr. Śr.*, vol. 31, no. 3, pp. 45–50, 2009.
- [13] K. W. Buczek B., "Karbonizacja organicznych surowców węglowych," *Inżynieria i Apar. Chem.*, vol. 5, pp. 408–409, 2013.
- [14] M. Repelewicz *et al.*, "Production, characterization and application of activated carbon from Brewer's spent grain lignin," *Arab. J. Chem.*, vol. 9, no. 7, p. 92, 2016.
- [15] H. R. Hafizi-Atabak, H. Ghanbari-Tuedeshki, A. Shafaroudi, M. Akbari, J. Safaei-Ghomi, and M. Shariaty-Niassar, "Production of Activated Carbon from Cellulose Wastes," *J. Chem. Pet. Eng.*, vol. 47, no. 1, pp. 13–25, 2013.
- [16] F. Heras, N. Alonso-Morales, D. Jimenez-Cordero, M. A. Gilarranz, and J. J. Rodriguez, "Granular mesoporous activated carbons from waste tires by cyclic oxygen chemisorption-desorption," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 51, no. 6, pp. 2609–2614, 2012.
- [17] N. H. Phan, S. Rio, C. Faur, L. Le Coq, P. Le Cloirec, and T. H. Nguyen, "Production of fibrous activated carbons from natural cellulose (jute, coconut) fibers for water treatment applications," *Carbon N. Y.*, vol. 44, no. 12, pp. 2569–2577, 2006.
- [18] M. R. Moreno-virgen and R. Tovar-gómez, "Applications of Activated Carbons Obtained from Lignocellulosic Materials for the Wastewater Treatment," *Lignocellul.*

Precursors Used Synth. Act. Carbon - Charact. Tech. Appl. Wastewater Treat. Ed., no. January, p. 92, 2012.

[19] J. Choma, A. Dziura, and M. Jaroniec, "Właściwości adsorpcyjne węgla aktywnych otrzymanych z włókien Kevlar ®," *Ochr. Środowiska*, vol. 36, no. 4, pp. 0–5, 2014.

[20] W. P. Technologicznych and U. Gazu, "Roman Staszewski, Stanisław Nagy, Tomasz Machowski, Paweł Rotko Nowe możliwości instalacji adsorpcyjno-desorpcyjnych," pp. 389–402, 2006.

[21] Bezak- Mazur E., Dąbek L., Repelewicz M., Świątkowski A., "Przegląd wybranych metod usuwania metali ze zużytych węglowych sorbentów i katalizatorów," *Proc. ECOpole*, vol. 7, pp. 452–458, 2003.

[22] S. Stelmach and R. Wasielewski, "Badania termicznej regeneracji zużytych węgli aktywnych," vol. 8, pp. 21–32, 2008.

[23] N. R. Kohl A., *Gas purification*. Gulf Professional Publishing, 1997.

[24] J.-W. S. Seung-Hyun M., "A novel process for CO₂/CH₄ gas separation on activated carbon fibres – electric swing adsorption," *J. Colloid Interface Sci.*, pp. 523–528, 2006.

[25] T. F. Caballero B., Finglas P., Ed., *Encyclopedia of food and health*. Oxford: Elsevier, 2006.