

## Zenon Sarbak

Pracownia Adsorpcji i Katalizy w Ochronie Środowiska  
Wydział Chemii  
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza  
ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań  
email: sarbak@amu.edu.pl

# WYKORZYSTANIE SORBENTÓW W PROCESACH OCZYSZCZANIA GRUNTÓW

## APPLICATION OF SORBENTS IN THE PROCESS OF SOIL REMEDIATION

**Abstrakt:** W wyniku niewłaściwej działalności ludzkiej następuje degradacja środowiska naturalnego. Degradacji ulega zarówno powietrze, woda, jak i gleba. Najtrudniejszym zadaniem jest przywrócenie zdegradowanej gleby do stanu normalnego, gdyż gleba jest bardzo skomplikowanym układem fizykochemicznym, różniącym się właściwościami w różnych miejscach jej badania. Zanieczyszczoną związkami chemicznymi glebę można oczyścić zarówno metodami *in-situ*, jak i *ex-situ*, stosując nieorganiczne sorbenty. W tej publikacji omówiono właściwości sorpcyjne krzemionek, tlenków glinu, krzemianów i glinokrzemianów, minerałów ilastych typu kaolinitu, bentonitu, a w tym montmorylonitu, sepiolitu i zeolitów z grupy sodalitu, fojasytu i mordenitu oraz węgla aktywnych. Uwagę zwrócono na budowę (strukturę) tych sorbentów oraz na centra oddziałujące aktywnie z sorbowanymi cząstkami chemicznymi stanowiącymi zanieczyszczenia gleby, którymi są kationy metali ciężkich i związki organiczne typu pestycydy, fenole, dioksan, węglowodory i inne. W prezentowanym artykule uwaga zostanie skierowana na możliwość oczyszczanie gruntu spowodowanego związkami chemicznymi za pomocą nieorganicznych sorbentów.

**Słowa kluczowe:** gleba, sorbenty, remediacja

**Abstract:** Due to improper actions of man the degradation of natural environment such as air, water and soil take place. However, the most difficult problem concerns removal of chemical pollutants from soil, because soil is a complicated physicochemical system where properties depends very much on place of examination. Polluted soil with chemical compounds is possible to clean by *in-situ* and *ex-situ* methods using inorganic sorbents. This paper describe sorption properties of silicas, aluminas, silica aluminas, clay minerals such as kaolinite, bentonite, monmoryllonite, sepiolite and zeolites types of sodalite, fojasite and mordenite as well as activated carbons. The main attention was paid on structure of above-mentioned sorbents and on centres active during sorption of chemical molecules which contaminated soil: like heavy metal cations, organic compounds such as pesticide, phenols, dioxan, hydrocarbons and others.

**Keywords:** soil, sorbents, remediation

### Wprowadzenie

Od dawna wiadomo, że niewłaściwa działalność człowieka powoduje zachwianie równowagi biologicznej w ekosystemach, które kształtowały się wiele tysięcy lat. Wykazano, że brak zrozumienia tego faktu spowodował degradację środowiska niejednokrotnie znacznie większą niż spodziewane efekty gospodarcze. W ostatnich latach coraz większa uwaga skupiana jest na działaniach ekologicznych dążących do naprawy zdegradowanego środowiska. Przeciwdziałanie degradacji powietrza, wody i gleby jest bardzo skomplikowanym procesem, gdyż zależy to od wielu czynników [1-3]. Należy stwierdzić, że w przypadku dwóch pierwszych środowisk uzyskano częściowe sukcesy, natomiast przywrócenie zdegradowanej gleby do normalnego

stanu jest sprawą nieporównanie trudniejszą, gdyż gleba jest bardzo skomplikowanym układem fizykochemicznym, a jej właściwości są znacznie zróżnicowane [4, 5]. Zanieczyszczoną związkami chemicznymi glebę można oczyścić zarówno metodami *in-situ*, jak i *ex-situ*, stosując nieorganiczne sorbenty. Uwagę zwrócono tak na budowę (strukturę) tych sorbentów, jak i na centra oddziałujące aktywnie z sorbowanymi cząstkami chemicznymi stanowiącymi zanieczyszczenia gleby, którymi są kationy metali ciężkich i związki organiczne typu pestycydy, fenole, dioksany, węglowodory i inne [6, 7].

Grunt określa się jako wierzchnią warstwę ziemi nadającą się pod uprawę, która nazywa się glebą. Gleba jest

układem trójfazowym i składa się z fazy stałej (50% objętości gleby,  $\rho = 2,6 \div 2,7 \text{ kg/dm}^3$ ), ciekłej (roztwór glebowy) i gazowej (powietrze glebowe).

Można również wyróżnić czwartą fazę - aktywną fizjologicznie, na którą składa się mikroflora glebowa, mikrofauna glebowa oraz żywe korzenie. W fazie stałej można wyróżnić minerały glebowe (90-95%) oraz glebową materię organiczną, czyli próchnicę właściwą i materię niepróchniczną. Próchnica właściwa składa się z wysoko-cząsteczkowych, polimerycznych połączeń organicznych. Połączenia próchnicze nie stanowią związków chemicznych o znanej budowie i stałym składzie pierwiastków. Można je podzielić na trzy grupy połączeń: huminy, kwasy huminowe, kwasy fulwowe.

W skład tych połączeń wchodzi izocykliczne i heterocykliczne pierścienie 5- i 6-członowe połączone mostkami: tlenowym (-O-), metylotlenowym (-CH<sub>2</sub>-), pirolowym (-NH-), pirydynowym (-N=) i siarczkowym (-S-).

Pierścienie, zawierające różnej długości łańcuchy węglowe, zakończone są takimi grupami funkcyjnymi, jak: karboksylowa (-COOH), fenolowa (-OH), alkoholowa (-OH), ketonowa (-C=O), chinonowa (-C=O), metoksyłowa (-OCH<sub>3</sub>) oraz aminowa (-NH<sub>2</sub>). Niektóre z tych grup mogą oddysocjowywać protony i uzyskiwać ładunek ujemny.

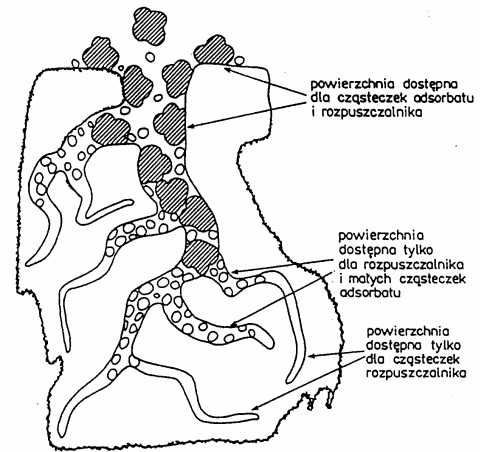
W przypadku uwodnionych tlenków i wodorotlenków żelaza i glinu (mające charakter amfoteryczny) zachodzi może przyłączenie protonów (przy małej wartości pH) prowadzące do uzyskania przez ugrupowanie ładunku dodatniego lub odszczepienie protonu (przy dużym pH) i uzyskanie ładunku ujemnego. W glebie przeważają jednak ugrupowania o ładunku ujemnym.

Z przedstawionych danych widać wyraźnie, że gleba jest skomplikowanym układem fizykochemicznym i może adsorbować zarówno jony dodatnie, np. kationy metali, jak i jony ujemne, np. aniony  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$  i  $\text{HCrO}_4^-$ . Jony te

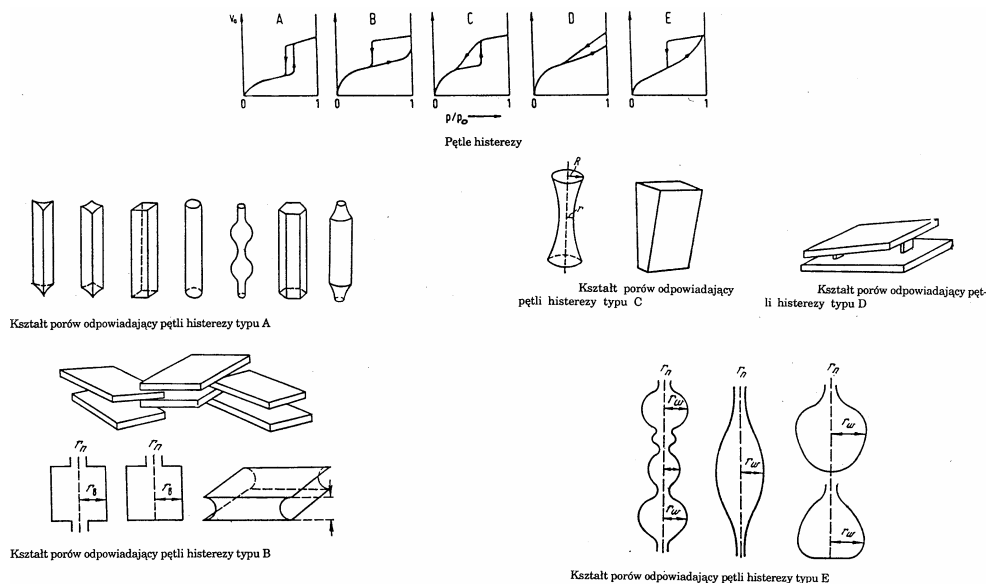
mogą być utrzymywane w glebie z siłą zależną od wielu czynników, w tym od pH gleby.

W zależności od kwasowości gleby i potencjału oksydacyjno-redukcyjnego tworzą się w środowisku glebowym różnego rodzaju ugrupowania jonów, które w różnorodny sposób mogą oddziaływać z centrami działającymi aktywnie, a znajdującymi się na powierzchni adsorbentów. Oddziaływania te mogą być fizyczne typu dyspersyjnego (efekt Londona), orientacji dipoli (efekt Keesoma), indukcji dipoli (efekt Debye'a), elektrostatycznego (efekt Coulomba) oraz chemiczne, polegające na wytworzeniu wiązania chemicznego między molekułą adsorbowaną, zwaną adsorbatem, a centrami aktywnymi adsorbentu.

Ilość zaadsorbowanego związku chemicznego zależy również od: właściwości chemicznych adsorbowanej molekuły, rozmiaru, powierzchni właściwej adsorbentu, rozmiaru jego porów i ich kształtu (rys. 1).



Rys. 1. Rozmieszczenie adsorbowanych molekuł w porach



Rys. 2. Pętle histerezy i kształt porów

Zgodnie z zaleceniami UPAC z 1985 roku, pory w adsorbentach podzielono na trzy grupy: mikropory o rozmiarach poniżej 2,0 nm (20 Å), mezopory o rozmiarach 2,0÷50 nm (20÷500 Å), makropory o rozmiarach powyżej 50 nm (500 Å). Pory mogą przybrać różne kształty, które można rozpoznawać na podstawie pętli histerezy (adsorpcji i desorpcji azotu wyznaczonych w temperaturze -196°C). Wyróżnić można pory: cylindryczne „rurkowe” kapilary otwarte z obu końców z różnym kształtem przekroju poprzecznego, zawarte między dwiema płaszczyznami, butelkowe - szerokie kapilary z wąskim i krótkim gardłem, stożkowe, zawarte między dwoma nierównoległymi płaszczyznami, „kałamarze”, sferyczne z otwartymi końcami i znacznymi przewężeniami (rys. 2).

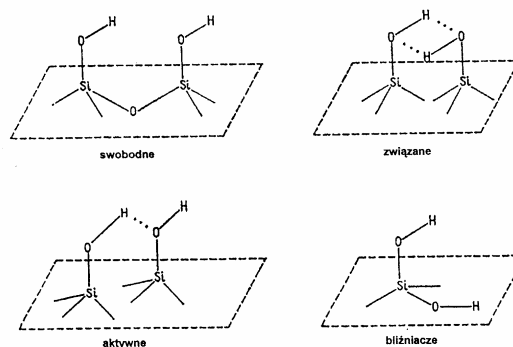
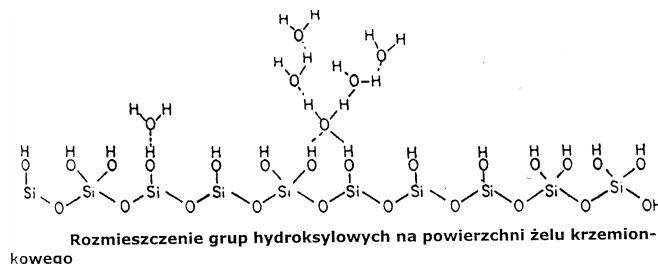
Dobór adsorbentu, a w szczególności jego powierzchni właściwej, i rozmiar porów powinny być skorelowane z właściwościami usuwanych molekuł. Poniżej przedstawiono charakterystykę typowych adsorbentów i ich zastosowanie w usuwaniu określonych związków chemicznych.

### Krzemionka $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Występuje w dużych ilościach w przyrodzie jako piasek. Najczystszy jest piasek morski. Na powierzchni krzemionki występują grupy hydroksylowe związane z atomem krzemu i stanowią jedno z naroży tetraedru.

Właściwości adsorpcyjne krzemionki zależą od wzajemnej orientacji grup hydroksylowych. Wyróżnia się następujące grupy hydroksylowe: swobodne, związane, aktywne, bliźniacze (rys. 3).

Powierzchnię krzemionki można modyfikować chemicznie, wskutek czego są generowane nowe centra adsorpcyjnie aktywne.



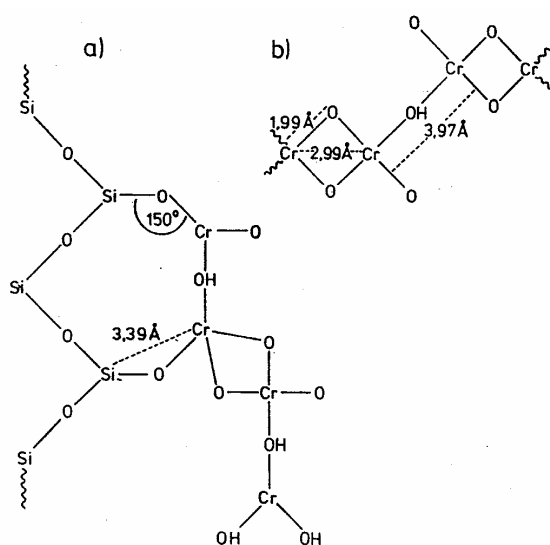
Rodzaje grup hydroksylowych

Rys. 3. Rozmieszczenie i rodzaje grup hydroksylowych

### Adsorpcja jonów chromu(III) na krzemionce

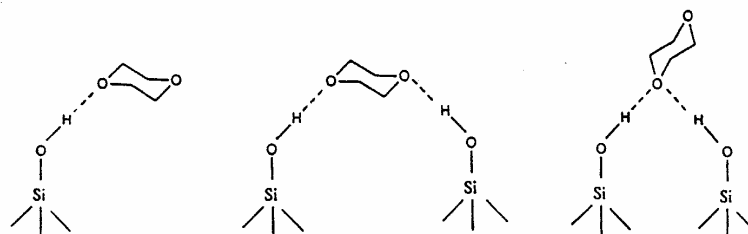
Badania adsorpcji jonów  $\text{Cr(III)}$  z roztworu przeprowadzono, używając jako adsorbentu amorficznej krzemionki (220  $\text{m}^2/\text{g}$ ) i zmieniając pH w granicach 3,0÷7,0.

Wykazano, że jony  $\text{Cr(III)}$  o stężeniu  $100 \div 5 \cdot 10^3 \mu\text{M}$  są adsorbowane w 100% przy  $\text{pH} = 6$  i oddziałują z powierzchnią  $\text{SiO}_2$  w ten sposób, że tworzą różne kompleksy powierzchniowe. Przy małym pokryciu powierzchni  $\text{SiO}_2$  jony  $\text{Cr(III)}$  adsorbują się jako ugrupowania o strukturze typu  $\gamma$  -  $\text{CrOOH}$ , w których odległość Si - Cr wynosi 3,39 Å.



Schemat adsorpcji jonów chromu (III) na krzemionce (według [12], za zgodą American Chemical Society)

Rys. 4. Oddziaływania adsorpcyjne jonów i molekuł z krzemionką



Oddziaływania cząsteczki dioksanu z grupami silanowymi krzemionki

Przy pokryciu powierzchni większym niż 20% ponadto występuje adsorpcja wodorotlenku chromu typu polirdzeniowego, gdzie odległość Cr - Cr wynosi 2,99 Å (rys. 4).

**Adsorpcja dioksanu na krzemionce**

W badaniach zastosowano krzemionkę typu Cab-O-Sil M5 (Cabot Corporation) o powierzchni właściwej 226 m<sup>2</sup>/g. Na podstawie kształtu izotermy adsorpcji stwierdzono II typ charakteryzujący nieporowaty materiał. Badano również krzemionkę Ludox AS-40 (Du Pont Industrial Chemicals) o powierzchni właściwej 123 m<sup>2</sup>/g charakteryzującej się IV typem izotermy z pętlą histerezy zamykającą się przy p/p<sub>0</sub> = 0,50. Taka pętla wskazuje na istnienie mezoporów o kształcie rozszerzonym z wąskimi otworami. Na podstawie badań w podczerwieni stwierdzono, że oddziaływanie dioksanu z krzemionką zachodzi w różny sposób. Wykazano, że zarówno parzyste grupy silanolowe, jak i izolowane pary grup silanolowych mogą oddziaływać z molekułami

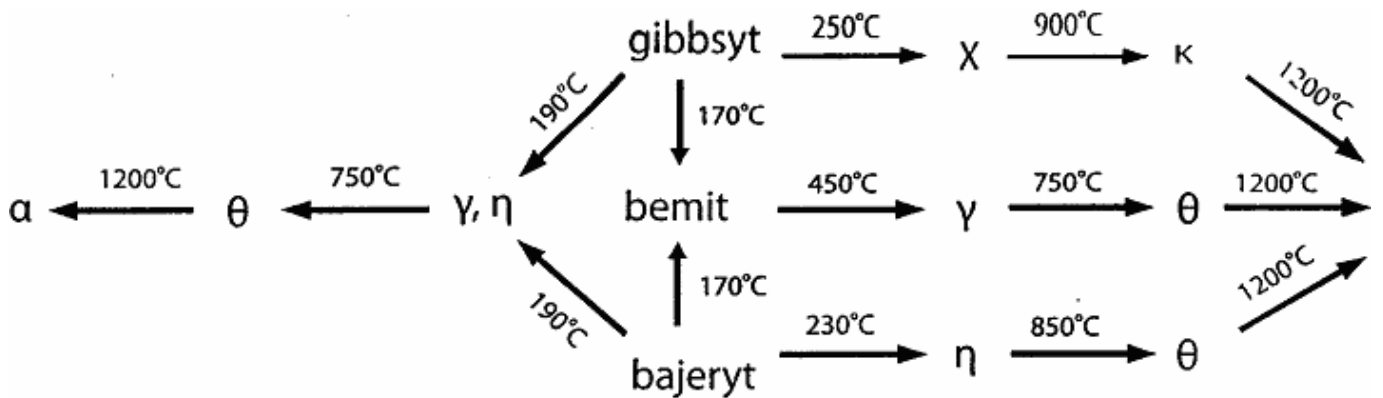
dioksanu poprzez atomy tlenu. Stwierdzono ponadto, że nieporowata i porowata krzemionka mają podobne grupy silanolowe, ale ich powierzchniowy rozkład jest różny (rys. 4).

**Tlenek glinu Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

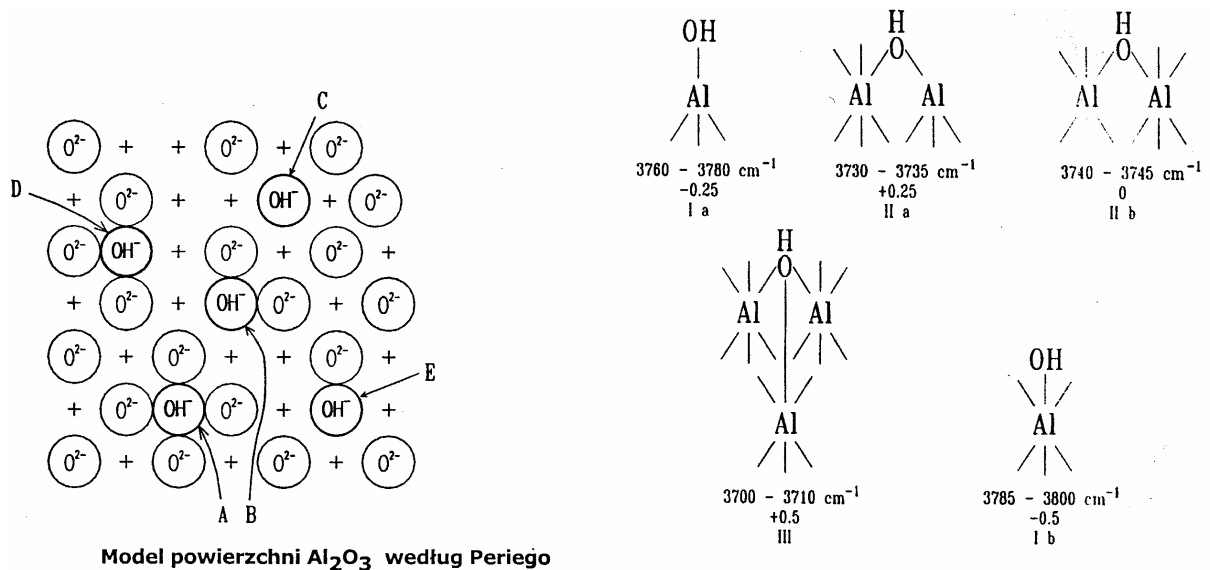
Tlenek glinu tworzy około 27 różnych odmian strukturalnych. Podstawowymi substratami stosowanymi do otrzymania tlenków glinu są wodorotlenki i hydroksotlenki, takie jak: gibbsyt (hydrargilit) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 3H<sub>2</sub>O, bemit AlO · OH, bajeryt Al(OH)<sub>3</sub>.

Podczas kalcynacji tych materiałów powstają zwykle formy γ- i η-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, na powierzchni których tworzą się centra kwasowe i zasadowe (rys. rys. 5, 6).

Centra kwasowe związane są z kationami Al<sup>3+</sup> (kwasowość Lewisa), a centra zasadowe z anionami tlenkowymi O<sup>2-</sup> i zasadowymi grupami hydroksylowymi OH<sup>-</sup>.



Rys. 5. Przemiany termiczne wodorotlenków, hydroksotlenków i tlenków glinu



Model powierzchni Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> według Periego

Konfiguracje grup hydroksylowych na powierzchni Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i odpowiadające im częstotliwości drgań w widmie IR oraz wyliczony ładunek

Rys. 6. Rozmieszczenie grup hydroksylowych i ich struktura w tlenku glinu

### Modyfikacja powierzchni tlenku glinu

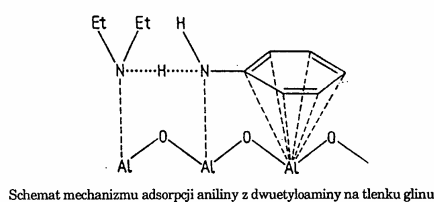
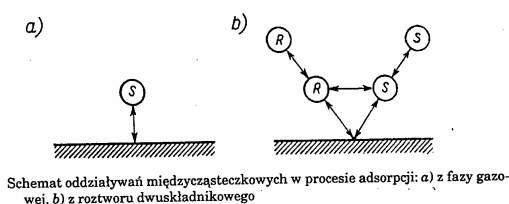
Zmianę właściwości fizykochemicznych, takich jak na przykład tekstura, kwasowość, aktywność i selektywność adsorpcji, uzyskuje się między innymi przez: zmianę warunków preparatyki (pH wytrącania, temperatury suszenia i prażenia wodorotlenków glinu), dodawanie do wodorotlenku glinu substancji, które w procesie obróbki termicznej ulegają rozkładowi i powodują uzyskanie nośnika o określonym rozmiarze porów, dodawanie do tlenku glinu krzemionki, fosforanu boru, tlenku tytanu lub cyrkonu w celu zwiększenia jego kwasowości. Jeszcze innymi sposobami modyfikacji tlenku glinu są współstrącanie żelu glinowego z wodorotlenkiem innego metalu i utworzenie podwójnych tlenków lub też impregnacja już wytworzonego nośnika roztworami różnych soli lub kwasów.

Właściwości powierzchniowe  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  mogą znacznie zmieniać dodatki małych ilości jonów. Wskutek tego następuje zmiana w rozmieszczeniu centrów aktywnych na powierzchni, zmienia się także ich liczba i moc oraz stopień powierzchniowego pokrycia.

Modyfikowany jonami fluorkowymi  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ma kwasowość Brønsteda i Lewisa, przy czym następuje wzrost liczby centrów kwasowych i ich mocy.

### Oddziaływania międzymolekularne w adsorpcji z roztworu

Adsorpcja z roztworu jest procesem skomplikowanym. W przypadku najprostszym, tzn. dla roztworu dwuskładnikowego (substancja rozpuszczona - rozpuszczalnik), zależy ona nie tylko od rodzaju adsorbentu i jego struktury, ale od sił oddziaływania między: adsorbowanymi molekułami a adsorbentem, molekułami rozpuszczalnika a adsorbentem, molekułami składników roztworu (w warstwie powierzchniowej adsorbentu oraz całej objętości roztworu - rys. 7). Jak wynika z tego schematu,



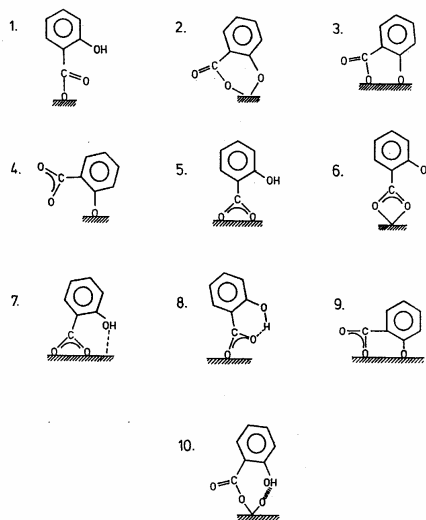
rodzaj stosowanego rozpuszczalnika może mieć wpływ na przebieg procesu adsorpcji z roztworu, gdyż silne specyficzne oddziaływanie molekuł rozpuszczalnika z powierzchnią adsorbentu powoduje zablokowanie jego centrów aktywnych, co zmniejsza stopień adsorpcji molekuł substancji rozpuszczonej. Ponadto w wyniku specyficznego oddziaływania między molekułami składników roztworu w fazie objętościowej następuje zmniejszenie oddziaływania między nimi a powierzchnią adsorbentu. Można więc twierdzić, że dobra rozpuszczalność danej substancji wpływa na jej małą adsorpcję.

Niekiedy obserwujemy, że utworzony kompleks międzymolekularny rozpuszczalnik-substancja rozpuszczona (np. anilina rozpuszczona w dietyloaminie) wykazuje silniejszą adsorpcję niż sama anilina. Stwierdzono, że kompleks anilina-dietyloamina silnie adsorbuje się na tlenku glinu, blokując część centrów adsorpcyjnych (rys. 7).

Jeszcze bardziej skomplikowana jest adsorpcja w przypadku roztworów dwuskładnikowych o ograniczonej rozpuszczalności.

### Adsorpcja chlorofenoli na $\text{Al}_2\text{O}_3$

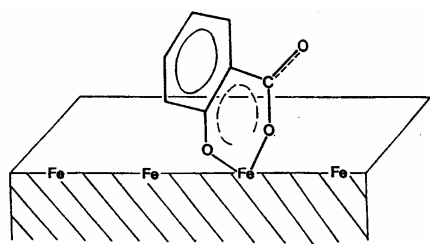
W badaniach zastosowano pseudobemit ( $S = 324 \text{ m}^2/\text{g}$ ), krystaliczny gibbsyt ( $S = 32,5 \text{ m}^2/\text{g}$ ) i niskokrystaliczny gibbsyt ( $S = 56 \text{ m}^2/\text{g}$ ), które testowano w usuwaniu z wody chlorofenoli (2-chlorofenol, 3-chlorofenol, 3,4-dichlorofenol, 2,4-dichlorofenol, 2,4,6-trichlorofenol oraz 2,3,4,6-tetrachlorofenol). Stwierdzono, że w procesie adsorpcji udział biorą zarówno siły fizyczne, jak i chemiczne. Pierwsze z nich występują głównie w gibbsycie. Wykazano, że siły oddziaływania między grupami OH tlenku glinu a chlorofenolami zależą od wartości  $\text{pK}_a$  adsorbentu i wraz ze wzrostem tej wartości wzrasta siła wiązania. Sugeruje to, że zasadowość Lewisa anionów chlorofenolanowych kontroluje proces adsorpcji.



Rys. 7. Różnorodność oddziaływań międzymolekularnych

### Adsorpcja kwasu salicylowego na $Al_2O_3$

Jako adsorbent wybrano  $\delta-Al_2O_3$  ( $S = 100 \text{ m}^2/\text{g}$ ), a badania adsorpcyjne kwasu salicylowego przeprowadzono w 1 M roztworze  $NaClO_4$ . Teoretycznie możliwe jest różnorodne chemisorpcyjne oddziaływanie z powierzchnią adsorbentu (rys. 7). Stwierdzono, że w przypadku tlenku glinu adsorpcja zachodzi głównie poprzez strukturę 10. Natomiast w przypadku getytu, czyli  $\alpha$ -hydroksotlenku żelaza(III), salicylan adsorbuje się głównie w postaci 2 (rys. 8). Przeprowadzone badania IR wykazały, że przy względnie małym pokryciu salicylan tworzy z atomem Fe getytu ( $\alpha$ -FeOOH) ugrupowanie chelatowe, w którym bierze udział jeden z tlenów karboksylowych i ten grupy fenolowej. Natomiast przy większym pokryciu powierzchniowym ten kompleks chelatowy współistnieje



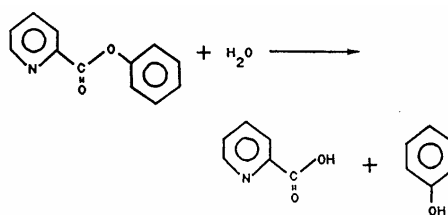
Kompleks adsorpcyjny salicylanów na getycie

z jonem salicylanowym słabo związanym w podwójnej warstwie struktury getytu. Podobnie oddziałują z getytem, hematytem ( $Fe_2O_3$ ),  $\gamma$ -tlenkiem glinu i anatazem ( $TiO_2$ ) pikolinian fenylu (PF) - związek pestycydotypowy i produkty jego hydrolizy (fenol i 2-benzoilopirydyna - 2BP), (rys. 8).

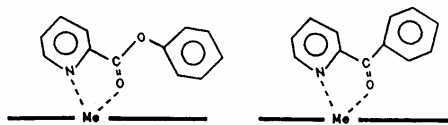
### Krzemiany, glinokrzemiany

W wyniku łączenia się tetraedrów krzemotlenowych powstają struktury, które mogą różnić się liczbą atomów krzemu do liczby atomów tlenu.

W przyrodzie obserwuje się wiele krzemianowych i glinokrzemianowych surowców mineralnych. Te ostatnie powstają w wyniku izomorficznego podstawienia jonów  $Si^{4+}$  przez jony  $Al^{3+}$ .

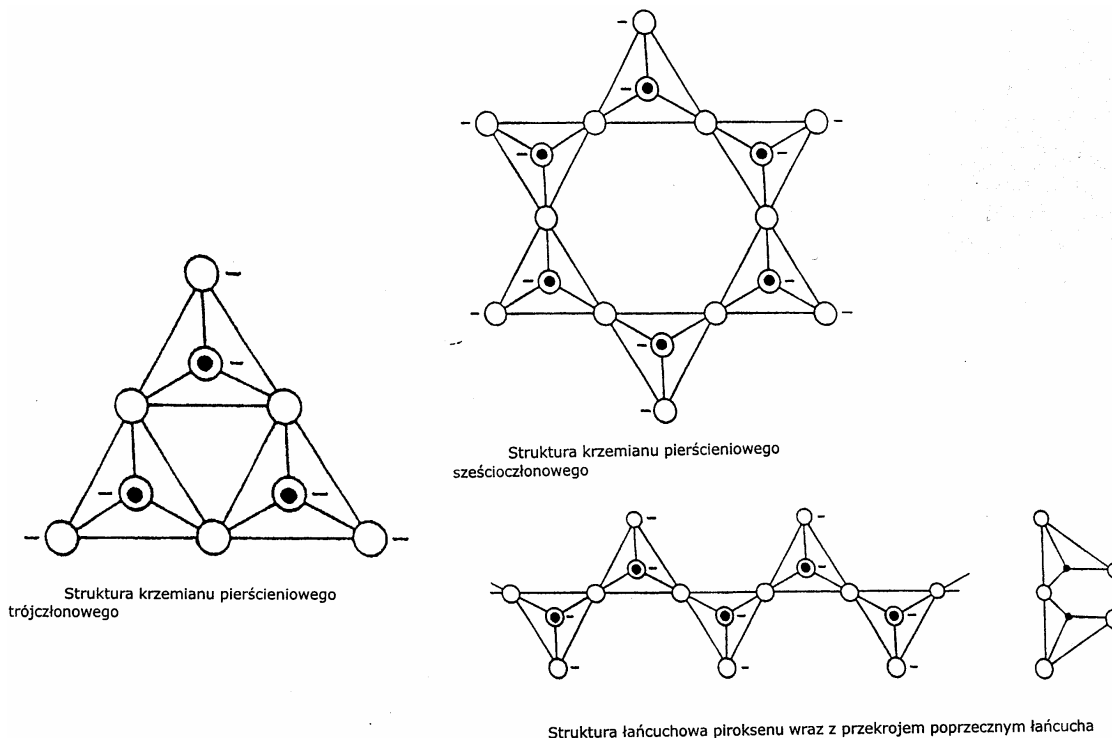


Hydroliza pikolinianu fenylu'

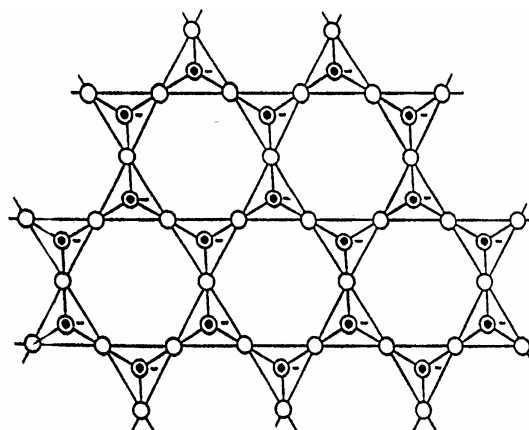
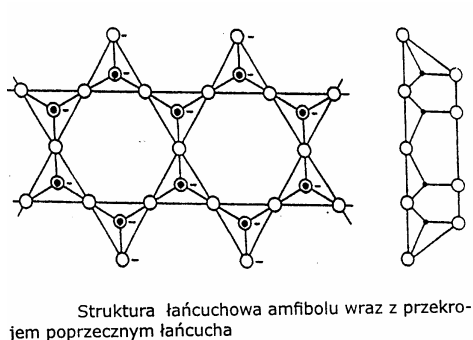


Oddziaływanie PF i 2BP z powierzchniowymi kationami badanych tlenków

Rys. 8. Kompleksy adsorpcyjne



Rys. 9. Połączenia tetraedrów w krzemianach



Rys. 10. Struktury krzemianów

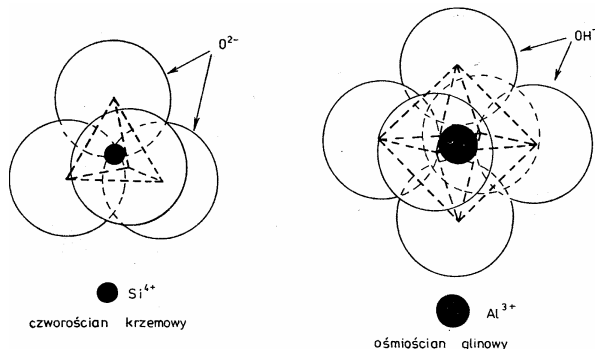
Wyróżnia się ortokrzemiany  $\text{SiO}_4^{2-}$ , pirokrzemiany  $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ , pierścieniowe  $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$  i  $\text{Si}_6\text{O}_{18}^{12-}$ , łańcuchowe pirokseny  $[\text{SiO}_3]_n^{2n-}$  i amfibole  $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_n^{6n-}$  oraz warstwowe (rys. rys. 9, 10).

### Minerały ilaste

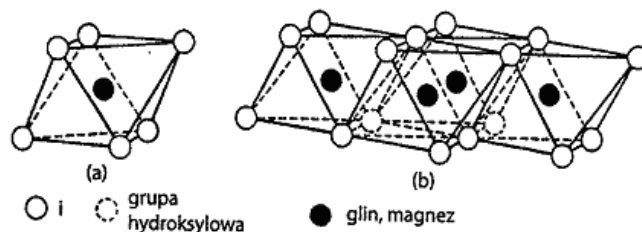
Materiały te są uwodnionymi krzemianami (glinokrzemianami) warstwowymi (pakietowymi) lub wstęgowymi zawierającymi czworościany krzemotlenowe ułożone w sześcioboki, które połączone są z warstwami utworzonymi z ośmioboków (rys. 11). W zależności od wzajemnego ułożenia ośmiościanów i czworościanów można wyróżnić krzemiany dwuwarstwowe, trójwarstwowe i warstwowo-wstęgowe (rys. 12).

### Krzemiany dwuwarstwowe

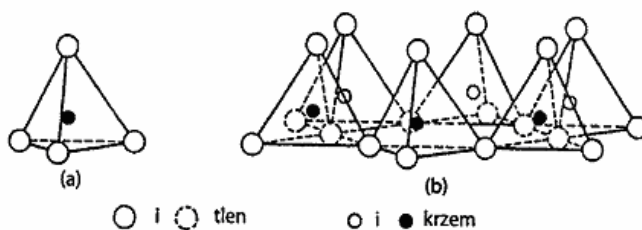
Głównym przedstawicielem jest *kaolinit*. Pakiety dwuwarstwowe oddziałują ze sobą poprzez jony tlenkowe jednej warstwy z grupami hydroksylowymi drugiej (rys. 12). Z tego powodu między pakietami wytwarza się wiązanie wodorowe łączące te pakiety. Wiązania wodorowe uniemożliwiają zwiększenie przestrzeni międzypakietowej, a przez to nie jest możliwa adsorpcja między nimi.



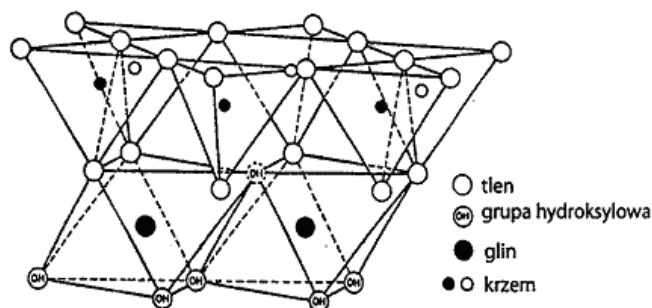
Rys. 11. Budowa tetraedru i oktaedru



Ośmiościennej element budowy (a) i ośmiościennej warstwa (b)



Czworościennej element budowy (a) i czworościennej warstwa (b)



. Struktura warstw w pakiecie kaolinitu według Grunera

Rys. 12. Elementy budowy minerałów ilastych i struktura kaolinitu

### Krzemiany trójwarstwowe

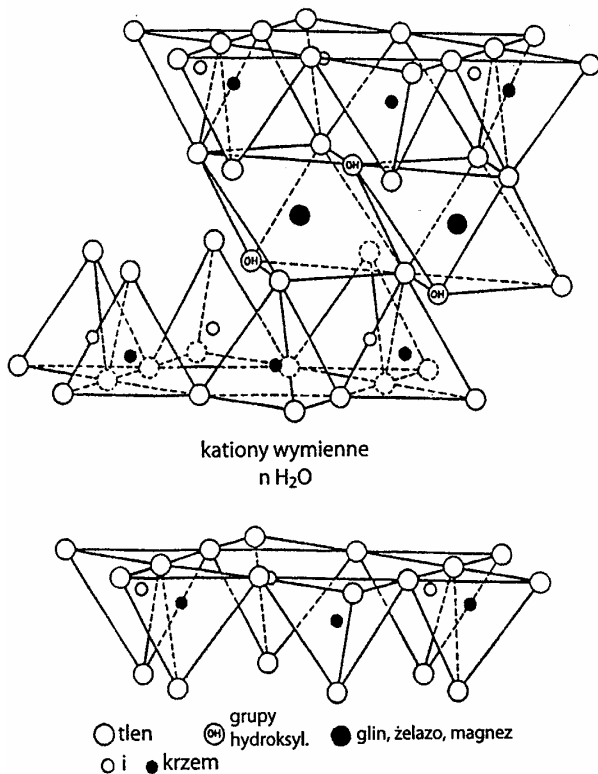
Strukturę krzemianów trójwymiarowych można opisać jako składającą się z dwóch warstw czworościanów krzemotlenowych i umieszczoną między nimi ośmiościaną warstwę glinotlenową (rys. 13). Czworościany z obu warstw zwrócone są w kierunku centralnie umieszczonych ośmiościanów. *Smektyty* obdarzone są niewielkim ładunkiem elektrycznym kompensowanym przez kationy międzypakietowe.

W zależności od rodzaju kationów międzypakietowych wyróżnić można *montmorylonity* wodorowe (H-montmorylonity), sodowe (Na-montmorylonity), wapniowe (Ca-montmorylonity) itp. Odległości międzypakietowe w montmorylonicie zależą od rozmiarów kationów wprowadzonych do struktury oraz od liczby molekuł wody. Ładunek elektryczny pakietu w montmorylonicie jest wynikiem podstawienia jonów  $Al^{3+}$  przez kationy  $Mg^{2+}$  w warstwie ośmiościennej, natomiast

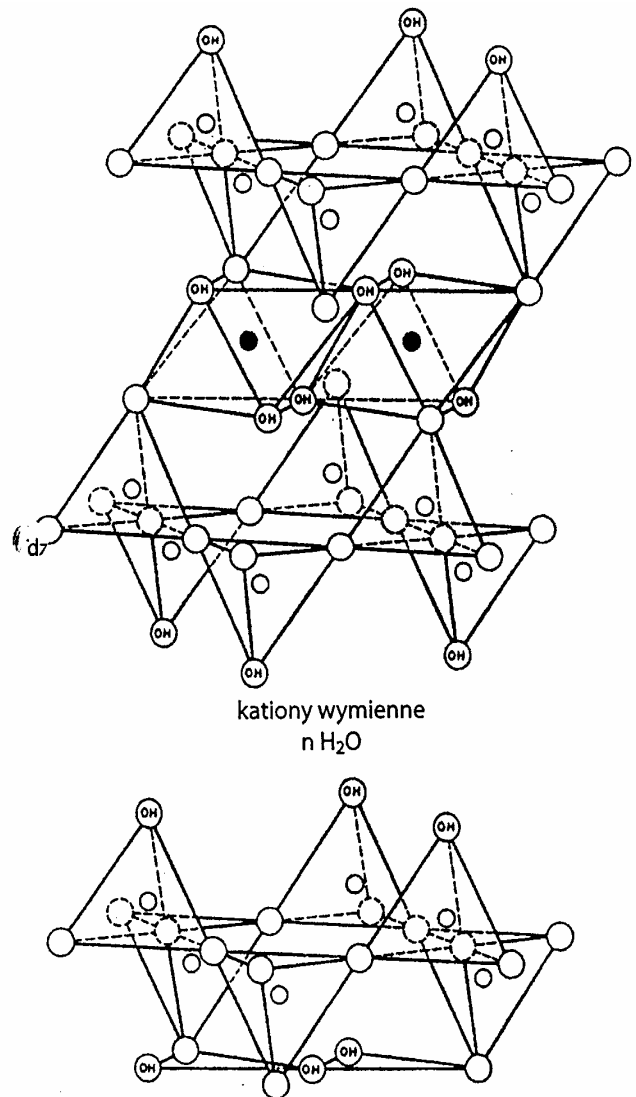
w beidelicie przez podstawienie jonów  $Si^{4+}$  przez kationy  $Al^{3+}$  w warstwie czworościennej.

Edelman i Fovejee przedstawili nieco inny model struktury. Założyli, że co drugi czworościan w warstwie tetraedycznej skierowany jest na zewnątrz pakietu i obsadza go grupa hydroksylowa. Położony pod nim wierzchołek ośmiościanu w warstwie oktaedycznej pakietu również obsadza grupa hydroksylowa. Ten model tłumaczy stwierdzoną większą zawartość wody niż to wynika z analizy modelu Hofmanna i współprac. W opisanej strukturze pakiet jest elektrycznie obojętny, a zdolności jonowymienne wyjaśnia się, zakładając, że część zewnętrznych grup hydroksylowych obsadzających wierzchołki czworościanów może ulegać dysocjacji z wytworzeniem protonu ( $H^+$ ), który będzie zastępowany innymi kationami.

Montmorylonit jest głównym składnikiem (60÷95%) występującym w bentonicie, którego nazwa pochodzi od miejscowości Fort Bentona w stanie Wyoming (USA).



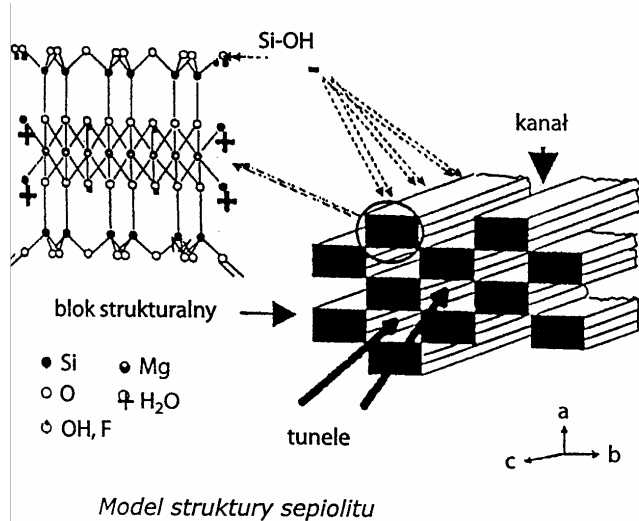
Struktura smektytu według Hofmanna i współpracowników



Struktura smektytu według Edelmanna i Favejee

Rys. 13. Struktury smektytu





Rys. 14. Struktura porów w sepiolicie i ich rozmiary

### Krzemiany warstwowo-wstęgowe

Krzemiany tego typu zbudowane są z czworościennych warstw krzemotlenowych  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  połączonych we wstęgi i występują one w postaci kryształów włóknistych. Wyróżnić można dwa minerały: sepiolit i pałgorskit.

#### Sepiolit

Sepiolit jest krzemianem magnezu, którego nazwa pochodzi z greckiego *sepia* - mątwą (głównog dostarczający żółtego barwnika).

Przedstawiona na rysunku 14 struktura składa się z trzech łańcuchów piroksenowych połączonych w taki sposób, że tworzą dwa nieprzerwane łańcuchy amfiboli. Odległość między warstwami krzemotlenowymi wynosi 6,5 Å. Wstęgi sąsiednich warstw krzemotlenowych łączą się poprzez kationy  $\text{Mg}^{2+}$  znajdujące się w ośmiościanach. Jony  $\text{Mg}^{2+}$  otoczone są przez tleny z czworościanów  $[\text{SiO}_4]$  i grupy hydroksylowe, które zlokalizowane są wewnątrz wstęgi na narożach ośmiościanów. Grupy hydroksylowe, znajdujące się na brzegach wstęgi, mogą przyłączyć jony  $\text{H}^+$  i utworzyć molekuly wody krystalizacyjnej (związanej chemicznie i oznaczonej jako  $\text{OH}_2$ ). Natomiast między wstęgami znajdują się puste tunele i kanały, które mogą być wypełnione tzw. wodą zeolityczną.

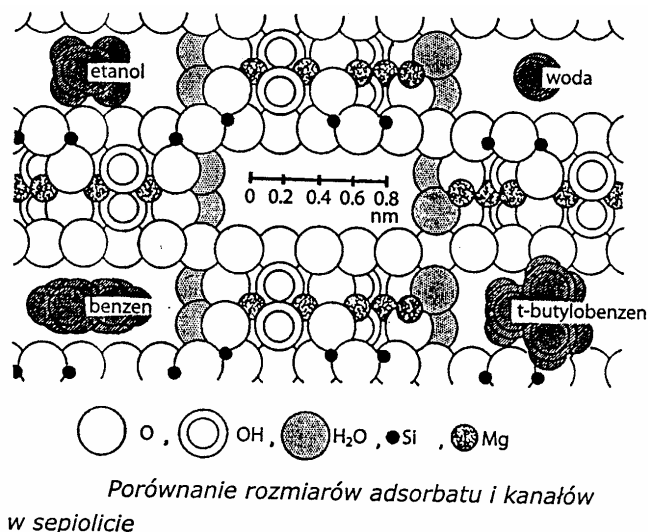
Wzór chemiczny odnoszący się do połowy komórki elementarnej jest następujący:



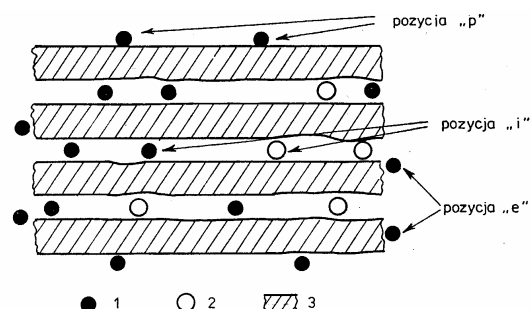
Należy podkreślić, że zwykle skład chemiczny sepiolitu odbiega od przedstawionego powyżej. Spowodowane jest to podstawieniem jonów  $\text{Si}^{4+}$  kationami  $\text{Al}^{3+}$  i  $\text{Fe}^{3+}$  oraz podstawieniem jonów  $\text{Mg}^{2+}$  jonami  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{Fe}^{3+}$  lub  $\text{Al}^{3+}$ .

### Adsorpcja kationów metali ciężkich

Materiały ilaste mogą więc adsorbować związki chemiczne zarówno na powierzchni minerału, na jego krawędziach, jak i wewnątrz - między pakietami (rys. 15).



Przykładem może być adsorpcja jonów  $\text{Zn}(\text{II})$  (rys. 16). Kationy metali ciężkich, takie jak np. cynk  $\text{Zn}(\text{II})$ , są bardzo toksyczne i muszą być usuwane ze ścieków. Cel ten można osiągnąć, stosując glinokrzemiany amorficzne oraz krystaliczne. Adsorpcję jonów cynku prowadzono w zakresie pH 4÷7 dla różnych stosunków masowych  $\text{Zn}(\text{II})$  do adsorbentu.

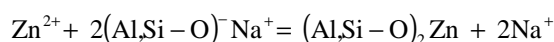


Miejsca sorpcji wymiennej kationów na minerale ilastym typu 2:1 (schemat) - 1 - małe kationy np.  $\text{K}^+$ , 2 - duże kationy np.  $\text{Ca}^{2+}$ , 3 - pakiet minerału 2:1

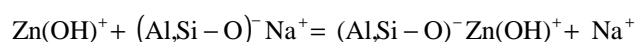
Rys. 15. Pozycje adsorpcyjne dla kationów w przestrzeniach międzypakietowych

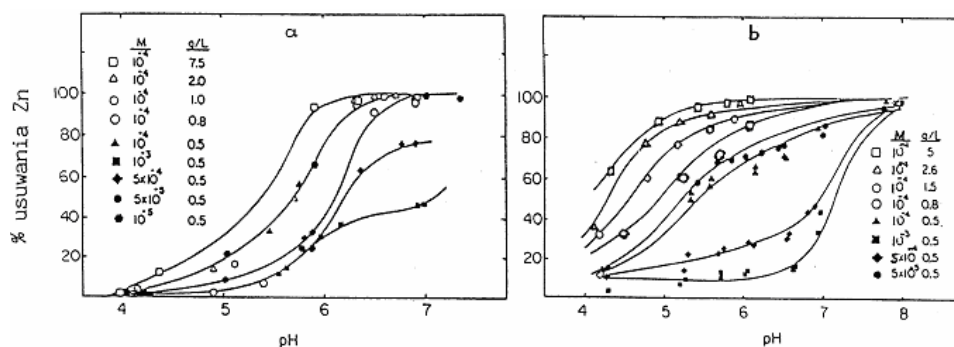
Glinokrzemian Blazer wykazuje największą aktywność w usuwaniu jonów  $\text{Zn}(\text{II})$  przy pH wynoszącym 6,5. Natomiast Zeolex 23 adsorbuje jony  $\text{Zn}(\text{II})$  przy małych stężeniach powierzchniowych w całym zakresie pH, jednakże nagły wzrost adsorpcji następuje przy dużych stężeniach powierzchniowych.

Adsorpcja jonów  $\text{Zn}(\text{II})$  z roztworu w obecności glinokrzemianów jako adsorbentów zachodzi głównie na drodze wymiany jonowej zgodnie ze schematem:



Ponadto inne ugrupowania, np.  $\text{Zn}(\text{OH})^+$ , mogą reagować z tymi samymi centrami:





Rys. 16. Efektywność usuwania jonów Zn(II)

Jony  $Zn^{2+}$  były również usuwane na naturalnych glinokrzemianach, np. Ca - bentonicie. Stosowano zwykle 2 g bentonitu na  $100\text{ cm}^3$  adsorbentu. Dodatkowo bentonit był poddawany przed adsorpcją wymianie kationami organicznymi. Stwierdzono bardzo duży wzrost adsorpcji jonów Zn(II), wynoszący 71%, na adsorbencie modyfikowanym w porównaniu do 33% na niemodyfikowanym. W tłumaczeniu tego wzrostu zakłada się, że organiczny tłumacz działa synergicznie. W pierwszym etapie oddziałuje z bentonitem siłami Van der Waalsa, a następnie tworzy kompleks z jonami Zn(II). Przeprowadzone badania wykazały podobny efekt w przypadku usuwania jonów Ni(II).

Bardzo szeroko stosowana jest metoda adsorpcji w usuwaniu jonów Hg(II). Czynnikiem decydującym o efektywności w ich adsorpcji jest wybór odpowiedniego adsorbentu. Węgla aktywne z reguły są bardzo kosztowne i w tym przypadku trudno je regenerować. Z tego względu ciągle poszukuje się nowych, efektywnych i tanich adsorbentów.

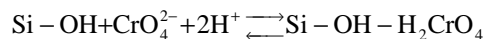
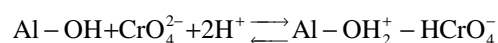
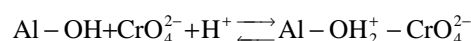
Badania nad usuwaniem jonów  $Hg^{2+}$  z roztworów przeprowadzono na włóknistych krzemianach typu sepiolitu o powierzchni właściwej  $337\text{ m}^2/\text{g}$ ) i pałgorskitu wykazującego powierzchnię właściwą  $117\text{ m}^2/\text{g}$ . Pierwszy z nich jest krzemianem magnezu o wzorze  $2MgO \cdot 3SiO_2 \cdot nH_2O$ , natomiast drugi jest krzemianem magnezowo-glinowym. Oba mają strukturę warstwowo-wstęgową. Opisano również usuwanie pary rtęci z fazy gazowej na krzemianach (diatomit, attapulgit). Wykazano, że badane preparaty są aktywne w adsorpcyjnym usuwaniu Hg(II). Znaczny wzrost adsorpcji zanotowano dla próbek wcześniej poddanych utlenianiu  $H_2S$  w temperaturze około  $200^\circ\text{C}$ . W tym przypadku krzemian pełni najpierw rolę katalizatora reakcji utleniania, a następnie jest nośnikiem dla otrzymanej siarki.

### Adsorpcja chromianów

Chromiany często stanowią odpady przemysłowe i energetyczne. W związku z tym istnieje potencjalna możliwość zanieczyszczenia ścieków przemysłowych ich związkami, w następstwie czego gleba i woda mogą ulec skażeniu ponad dopuszczalny poziom. Jedną z efektywnych metod usuwania z roztworów wodnych, np. ze ścieków, jonów Cr(VI) występujących w postaci chromianów

( $CrO_4^{2-}$ ) jest adsorpcja. Zwykle w procesie adsorpcyjnego usuwania jonów metali stosuje się węgle aktywne. Jednakże, jak stwierdzono wcześniej, adsorbenty te są dość kosztowne. Z tego powodu powinny być one zastępowane innymi. Jednym z tanich i stosunkowo dobrych adsorbentów jonów chromianowych z roztworów wodnych o stężeniu  $10^{-6} \div 10^{-8}\text{ M}$  jest forma sodowa kaolinu. Badania przeprowadzono w temperaturze pokojowej, a całą mieszaninę wytrząsano przez 24 godziny.

Stwierdzono, że adsorpcja chromianów wzrasta wraz ze zmniejszeniem pH, co jest związane z protonowaniem jonów chromianowych:

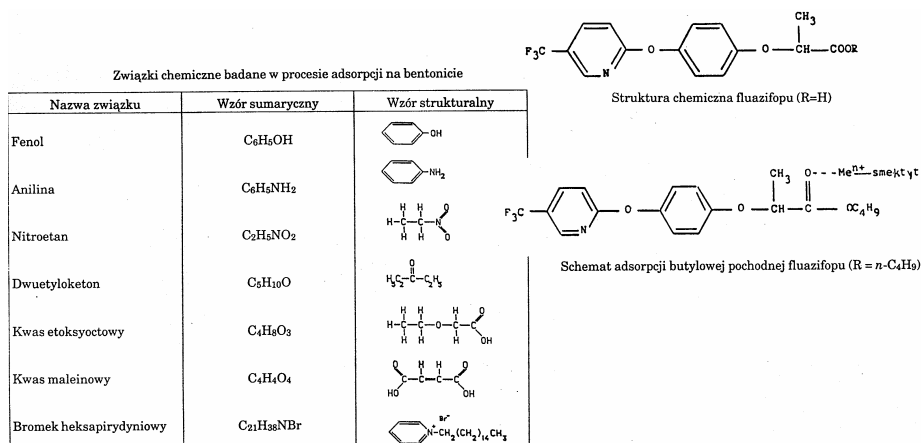


Na podstawie obliczeń stałych równowagi reakcji wykazano, że centrami odpowiedzialnymi za proces adsorpcji chromianów na kaolinie są głównie ugrupowania Al-OH.

### Adsorpcja związków organicznych

Magazynowanie odpadów chemicznych wymaga przygotowania odpowiednich składowisk. Jednym z wymogów jest trwałość składowiska, które nie może być przepuszczalne dla szkodliwych związków chemicznych. Często składowiska urządza się w ten sposób, że dolne i boczne warstwy zbiornika wypełnia się odpowiednio grubą warstwą adsorbentów. Najtańszym sposobem jest użycie bentonitów, które są zaliczane do naturalnych glinokrzemianów.

Badaniom poddano bentonit w formie wapniowej i zdolności jonowymiennej  $80 \div 100$  milirównoważników/100 g. Jako adsorbenty zastosowano związki organiczne o stężeniu 0,1 i 1%, których nazwy i wzory sumaryczne i strukturalne przedstawiono na rysunku 17. Wykazano, że w warunkach doświadczenia fenol, anilina i nitrometan adsorbowały się bardzo dobrze, natomiast pozostałe związki ulegały bardzo słabej adsorpcji. Oznacza to, że dla grupy ostatnich związków zabezpieczenie w postaci Ca-bentonitu nie będzie wystarczające i przenikać będą stosunkowo łatwo do głębszych warstw gleby, a następnie wód podziemnych.



Rys. 17. Rodzaje związków organicznych adsorbowanych na bentonicie

### Adsorpcja pestycydów

Środki ochrony roślin powszechnie używane w rolnictwie są potencjalnymi trucicielami środowiska przyrodniczego, szczególnie w sytuacji, gdy są niewłaściwie stosowane. Łatwo przewidzieć, że w określonych warunkach mogą one przenikać przez warstwę gleby i zanieczyścić wody podziemne.

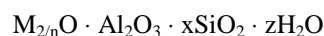
Jednym z takich środków jest herbicyd nazywany w skrócie **fluzifopem** (rys. 17). Badania wykazały, że związek ten adsorbuje się na montmorylonicie - glinokrzemianie z grupy smektytów albo przez molekuly wody skoordynowane z kationami związanymi z glinokrzemianami lub po ogrzaniu do temperatury około 110°C bezpośrednio z kationami. W oddziaływaniu adsorpcyjnym uczestniczy tlen grupy karbonylowej fluzifopu.

Stosując pirydynę jako sondę molekularną, stwierdzono tworzenie się jonu pirydyniowego, co oznacza, że nastąpiła protonizacja pierścienia pirydyny. Wynik ten sugeruje, że zachodziła chemisorpcja na centrum kwasowym Brønsteda

adsorbentu. Badania wykazały, że również pierścień benzenowy uczestniczy w oddziaływaniu z powierzchnią smektytu.

### Zeolity

Zeolity są uwodnionymi glinokrzemianami metali alkalicznych, ziem alkalicznych lub innych kationów metali jedno- lub wielowartościowych o ogólnym wzorze:

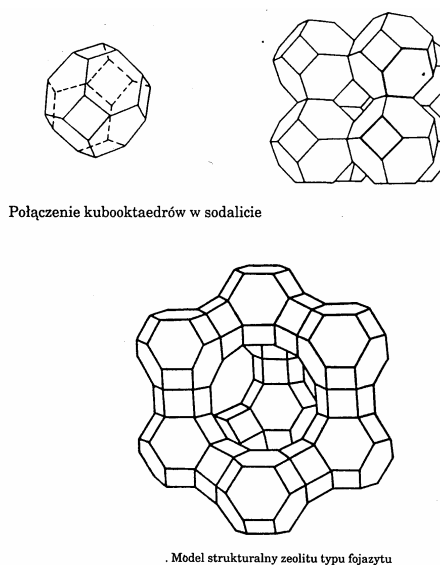


gdzie: M - pozasieciowy kation metaliczny, n - wartościowość kationu, x - stosunek molowy SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, z - liczba moli wody.

Zarówno zeolity naturalne (rys. 18), jak i syntetyczne zbudowane są z elementarnych tetraedrów krzemianowych [SiO<sub>4</sub>] i glinianowych [AlO<sub>4</sub>] połączonych wzajemnie wspólnymi jonami tlenowymi w poliedry, które są podstawowymi jednostkami budowy sieci przestrzennej zeolitów.

Klasyfikacja niektórych zeolitów naturalnych

Lp.	Grupa	Zeolit
1.	Grupa analcytmu	analcym, pollucyt, leucyt
2.	Grupa sodalitu	sodalit, fojazyt
3.	Grupa chabazytu	chabazyt, gmelinit, erionit, lewinite, offretyt
4.	Grupa natrolitu	natrolit, skolcenit, mezolite, endingtonit, tomsonit, gonnardit
5.	Grupa fillipsitu	fillipsit, harmatom, gismondit, garronit
6.	Grupa mordenitu	mordenit, ferrierit, daklardit
7.	Grupa haulanditu	haulandit, klinoptylolit, brewsterit
8.	Grupa laumonitu	laumonit, jugawaralit



Rys. 18. Podział zeolitów i struktury zeolitów o komorach sferycznych

Odpowiednio połączone ze sobą poliedry tworzą strukturę różnych zeolitów i tak osiem tetraedrów tworzy *sześcian*, dwanaście - *piramidę heksagonalną* a dwadzieścia cztery - *kubooktaedr* (rys. 18). Taki kubooktaedr glinokrzemianowy, którego objętość wynosi  $157 \text{ \AA}^3$ , jest elementem spotykanym w budowie wielu zeolitów, np. sodalitu, fojazytu (rys. 18).

Wewnątrz poliedrów i między nimi powstają duże wolne przestrzenie o różnych rozmiarach nadające im selektywne właściwości sorpcyjne. Oczywistym faktem jest, że dostęp do wewnętrznej przestrzeni zeolitu ogranicza się do molekuł, których wymiary są mniejsze od pewnej wartości krytycznej. Z tego względu zeolity można nazywać sitami molekularnymi.

Obecność tetraedrów  $[\text{AlO}_4]$  w strukturze zeolitów powoduje istnienie nieskompensowanych ładunków ujemnych tworzących centra jonowymiennie. Nadmiarowy ładunek jest kompensowany przez dodatnie ładunki kationów metalicznych rozmieszczonych w sieci. Z tego powodu niezależnie od rodzaju struktury dla każdego zeolitu stosunek  $\text{M}_{2n}\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3$  jest równy lub bliski jedności. Zgodnie z regułą Loewensteina tetraedry glinianowe  $[\text{AlO}_4]$  nie mogą łączyć się bezpośrednio ze sobą, a jedynie za pośrednictwem tetraedrów krzemianowych  $[\text{SiO}_4]$ . Stąd we wzorze  $\text{M}_{2n} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x \text{SiO}_2 \cdot x$  przyjmuje wartości nie mniejsze od 2. Odstępstwa od tej zasady są spowodowane obecnością domieszek lub częściową wymianą jonów sodowych na wodorowe w trakcie przemywania zeolitów wodą.

## Typy struktur zeolitów

### Grupa sodalitu

Podstawowym elementem budowy zeolitów sodalitu są jednostki sodalitowe, czyli kubooktaedry, które połączone są ze sobą bezpośrednio ścianami kwadratowymi.

Każdy kubooktaedr składa się z dwudziestu czterech jonów (Si, Al) powiązanych w wierzchołkach z 36 anionami tlenu i zawiera osiem heksagonalnych i sześć kwadratowych powierzchni czołowych. Sodalit adsorbuje tylko bardzo małe, polarne cząstki i z tego względu nie odgrywa większej roli w adsorpcji.

### Zeolity typu fojazytu

Komórka elementarna fojazytów zbudowana jest z tetragonalnie ułożonych jednostek sodalitowych połączonych heksagonalnymi ścianami poprzez sześć mostków tlenowych. Wynikiem tego jest powstanie obszernych, prawie kulistych komór o średnicy  $12 \text{ \AA}$  i objętości ponad  $1000 \text{ \AA}^3$  zwanych superkomorami, z których każda jest dostępna z czterech identycznie, tetragonalnie rozmieszczonych okien. Wejście do superkomory następuje poprzez dwunastoczęłkowe okno o średnicy około  $7,5 \text{ \AA}$ .

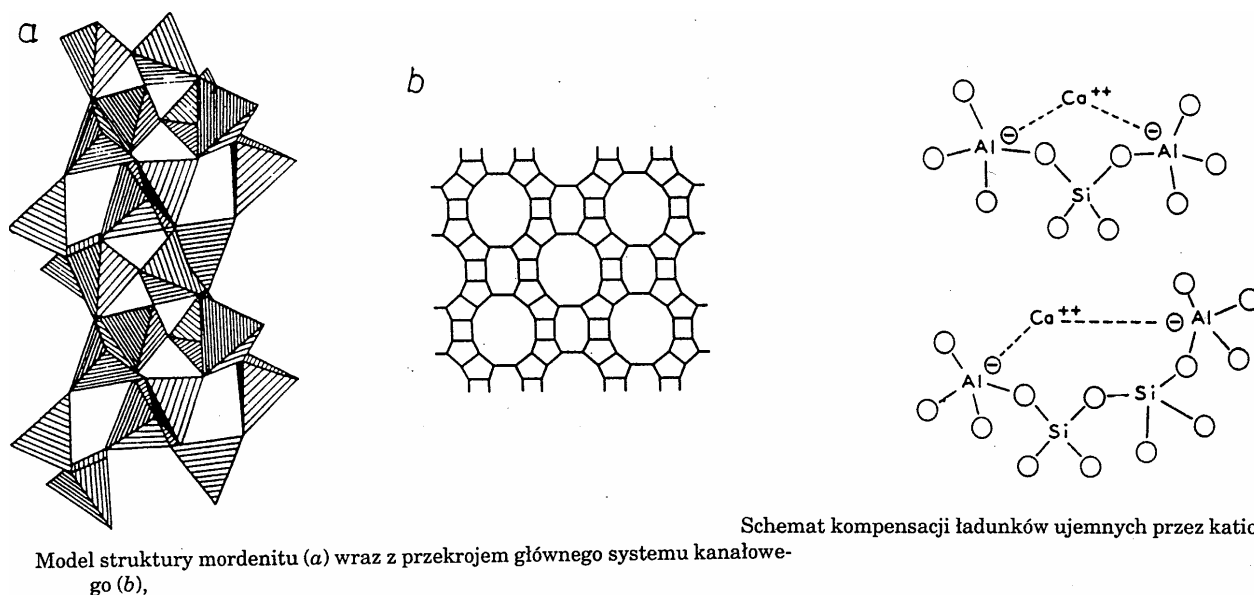
### Mordenit

Struktura krystaliczna mordenitu została określona i opisana przez Meiera. Mordenit składa się z cztero- i pięcioczłonowych łańcuchów, powiązanych w taki sposób, że tworzy się ciąg dużych eliptycznych kanałów ułożonych względem siebie równolegle (rys. 19). Kanały te mają średnicę  $5,81 \times 6,95 \text{ \AA}$  i tworzą główny system sorpcyjno-dyfuzyjny. Główne kanały poprzecinane są prostopadłe kanałami o średnicy ok.  $3,9 \text{ \AA}$ .

Komórce elementarnej mordenitu odpowiada wzór:



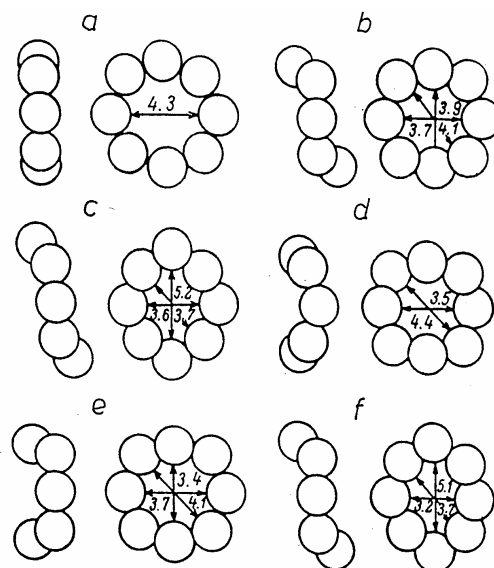
W mordenicie stosunek Si/Al jest równy 5 i tym można wytłumaczyć dużą trwałość i odporność mordenitu na działanie kwasów i wysokich temperatur.



Rys. 19. Przykład zeolitu o strukturze kanałowej oraz sposoby adsorpcji kationów

Średnice krytyczne cząsteczek

Związek chemiczny	Krytyczna średnica cząsteczki [Å]	Związek chemiczny	Krytyczna średnica cząsteczki [Å]	Związek chemiczny	Krytyczna średnica cząsteczki [Å]
He	2,0	SF <sub>6</sub>	6,06	CH <sub>3</sub> CH	3,0
Ne	3,2	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	6,88	CO	2,8
Ar	3,83	C <sub>2</sub> F <sub>6</sub>	5,33	CO <sub>2</sub>	2,8
Kr	3,94	H <sub>2</sub>	2,4	NH <sub>3</sub>	3,8
Xe	4,37	O <sub>2</sub>	2,8	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	5,1
CH <sub>4</sub>	4,0	N <sub>2</sub>	3,0	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	5,6
CF <sub>4</sub>	5,33	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	2,4	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> i wyższe	
CCl <sub>4</sub>	6,88	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	4,25	n-parafiny	4,89
CBr <sub>4</sub>	7,46	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	4,44	izo-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> i wyższe	
Cl <sub>2</sub>	8,22	H <sub>2</sub> O	2,6	izo-parafiny	5,58



Budowa i rozmiary okien ośmiościanowych a – typ A, b – chabazyt, d – NP-I, e – gemelinit, f – lewinit c – erionit,

Rys. 20. Krytyczne rozmiary cząsteczek oraz struktura i rozmiary „okien”

W przypadku wprowadzenia do mordenitu defektów sieciowych następuje zmniejszenie średnicy kanałów do około 4 Å, a wskutek tego i zmniejszenie właściwości sorpcyjnych.

### Właściwości sitowo-molekularne i adsorpcyjne zeolitów

Omawiając budowę zeolitów, zwrócono szczególną uwagę na rozmiary i kształt powstałych komór lub kanałów. W zeolitech system komór i kanałów jest wewnątrznie z sobą powiązany, a do niego prowadzą otwory („okna”) o określonym kształcie i rozmiarach. Wymienione cechy mają zasadniczy wpływ na dużą pojemność adsorpcyjną zeolitów.

W pierwszym rzędzie o adsorpcji molekuł adsorbentu wewnątrz komór lub kanałów decydują parametry geometryczne „okien”, przez które molekula musi przejść (rys. 20). Możliwość przejścia mają tylko te molekuly, których średnica krytyczna (średnica krytyczna jest to średnica okręgu opisanego na najmniejszym przekroju molekuly) nie przekracza średnicy okien (rys. 20).

Rozmiary krytyczne molekuł adsorbentu oraz średnice okien prowadzących do przestrzeni adsorpcyjnej wpływają na to, że w procesie adsorpcji jedne molekuly będą „przechodzić” przez okna, a inne zostaną zatrzymane. Opisany proces można porównać do przesiewania przez sита o określonych wymiarach okien. Z tego względu zeolity określane są terminem „sita molekularne”.

Na podstawie powyższych przykładów widać wyraźnie, że architektura okien wpływa na ich kształt i rozmiar, a przez to na właściwości sitowo-molekularne. Jednakże, parametry geometryczne nie są jedynymi czynnikami determinującymi zdolność sitowo-molekularną i adsorpcyjną. Duży wpływ na osiągnięcie stanu równowagi adsorpcyjnej mają efekty dyfuzyjne, które w tym opracowaniu zostały pominięte.

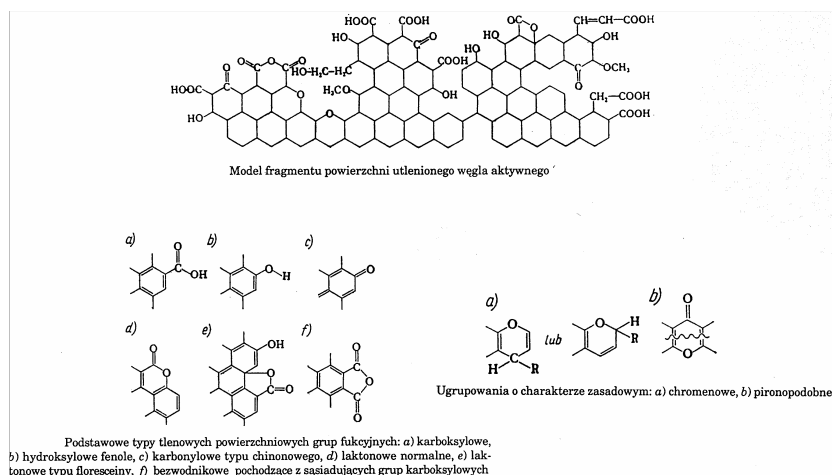
Ograniczenia geometryczne określone wymiarami krytycznymi molekuł adsorbentu mogą zostać niespełnione w określonych warunkach. Na przykład wzrost temperatury powoduje większą elastyczność okien ograniczających dostęp do przestrzeni adsorpcyjnych.

W projektowaniu procesów adsorpcyjnych należy również brać pod uwagę heteropolarność zeolitów. Na powierzchniach adsorpcyjnych występuje zagęszczenie ładunku dodatniego związanego z obecnością kationów, a równoważny ładunek ujemny jest rozmyty wzdłuż wiązań O-Al w szkielecie sieci krystalicznej. Z tego powodu stopień adsorpcji i energia oddziaływań adsorpcyjnych zależą od rozkładu gęstości elektronowej w molekułach adsorbentu. Oddziaływanie w układzie zeolit-adsorbent ma głównie charakter dyspersyjny (niespecyficzny), np. w przypadku molekuł zawierających wiązania  $\pi$  lub wolne pary elektronowe. Ponadto występują wysokoenergetyczne oddziaływania specyficzne, wyrażające się zwiększoną adsorpcją i wzrostem ciepła adsorpcji.

Inną ważną cechą określającą właściwości adsorpcyjne zeolitów jest ich mikroporowatość. Zgodnie z teorią Polanyi'ego, w adsorbentach mikroporowatych siły dyspersyjne przeciwległych ścianek porów nakładają się, co powoduje wzrost potencjałów adsorpcyjnych, a w rezultacie wzrost stopnia adsorpcji.

### Węgle aktywowane

Chemiczna budowa powierzchni węgla (rys. 21) wpływa na ich właściwości: adsorpcyjne, elektrochemiczne, katalityczne, kwasowo-zasadowe, utleniająco-redukujące, hydrofilowo-hydrofobowe. Decydujący wpływ na powyższe właściwości mają: rodzaj, liczba i sposób powiązanie heteroatomów.



Rys. 21. Model powierzchni węgla aktywowanego i rodzaje grup funkcyjnych

Heteroatomy mogą być związane zarówno z peryferyjnymi atomami węgla znajdującymi się na narożach lub krawędziach krystalitów, jak i w przestrzeni między krystalitami lub nawet w zdeformowanych obszarach poszczególnych płaszczyzn tworzących krystalit.

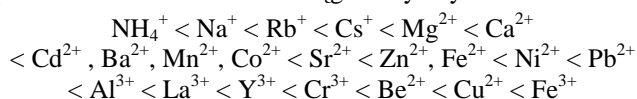
W przypadku heteroatomów związanych z powierzchnią dominującą formą są różne grupy funkcyjne (rys. 21). Natomiast heteroatomy związane z wewnętrzną strukturą krystaliczną są mało dostępne oraz tak związane z atomami węgla, że nie mogą być aktywne.

### Oddziaływania adsorpcyjne węgla aktywnych z kationami

Poniżej wymieniono trzy rodzaje oddziaływań węgla aktywnych z kationami.

- Oddziaływania, w których adsorpcja kationów na węglach aktywnych ma charakter jonowymienny i zależy od natury węgla aktywnego oraz adsorbowanego jonu (jego rozmiarów i ładunku oraz pH roztworu).

Doświadczalnie wyznaczono typowy szereg powinowactwa kationów na węglu aktywnym:



- Oddziaływanie z kationami może mieć również charakter donorowo-akceptorowy. Wówczas powstają kompleksy, w których uczestniczą elektrony  $\pi$  węgla i puste orbitale kationów. Jest to adsorpcja typu specyficznego.

- Adsorpcja quasi-molekularna, polegająca na tym, że zaadsorbowane specyficznie jony przyciągają z roztworu elektrolitu jony przeciwnego znaku.

### Adsorpcja anionów na węglu aktywnym

Zakłada się, że elektrolity mogą być adsorbowane na węglach aktywnych według jednego z następujących mechanizmów: jako elektrochemiczna wymiana jonów

z warstwy zewnętrznej w podwójnej warstwie elektrycznej węgla na jony tego samego znaku elektrolitu w roztworze; jako równoważna wymiana jonów tego samego znaku na anionowymiennych funkcyjnych grupach powierzchniowych według mechanizmów opisujących jonowymienną adsorpcję kationów na węglach aktywnych; według mechanizmu molekularnego, kiedy na węglu adsorbują się całe molekuly adsorbatu.

W przypadku adsorpcji kwasów na węglu aktywnym z roztworu usuwa się zarówno aniony, jak i jony wodorowe w równoważnych ilościach, niezależnie od mechanizmu procesu.

W mechanizmie adsorpcji anionów na powierzchni węgla aktywnego należy rozróżnić dwa typy oddziaływań: niespecyficzne, uwarunkowane polaryzowalnością powłoki elektronowej anionów, oraz specyficzne, prowadzące do przejścia części ładunku z adsorbowanego anionu na powierzchnię węgla.

### Adsorpcja substancji organicznych na węglu aktywnym

Węgiel aktywny stanowi podstawowy środek do usuwania mikrozanieczyszczeń wody do picia. Należą do nich: pestycydy, detergenty, węglowodory alifatyczne aromatyczne, fenole i ich pochodne, substancje rakotwórcze, metale ciężkie, wirusy i inne.

Adsorpcja molekuł substancji organicznych z roztworów wodnych na węglu aktywnym jest możliwa tylko wtedy, gdy energia oddziaływania wody z molekułami substancji organicznych jest mniejsza od energii oddziaływania pomiędzy molekułami substancji organicznej a powierzchnią węgla. Ta sama substancja organiczna rozpuszczona w wodzie ma różne powinowactwo do powierzchni węgla w zależności od tego, czy jej molekuly znajdują się w porach w postaci izolowanej czy też w postaci hydratów. Adsorpcja substancji organicznych zależy od ich rozpuszczalności w wodzie i zmian tej rozpuszczalności wraz ze zmianą temperatury wody. Im związek organiczny słabiej rozpuszcza się w wodzie, tym łatwiej jest adsorbowany na

powierzchni węgla. Wraz ze wzrostem temperatury zwiększa się dyfuzja molekuł substancji rozpuszczonych do centrów adsorpcji w porach węgla. W przypadku adsorpcji pojedynczych związków organicznych z rozcieńczonych roztworów wodnych wzrost masy molekularnej powoduje wzrost adsorpcji, gdyż większa molekula ma większe powinowactwo do powierzchni węglowej.

Stwierdzono również, że wzrost objętości molekuli o wysokiej polarności i rozpuszczalności obniża adsorpcję na węglu aktywnym, gdyż wypełnienie porów przez mniejszą liczbę molekuł hamuje dostęp innych do centrów adsorpcji. Wykazano, że utleniona powierzchnia węgla zmniejsza adsorpcję niepolarnych i słabo polarnych substancji. Z kolei bardziej polarne związki organiczne ulegają adsorpcji na centrach o charakterze kwasowym. Badania adsorpcji z fazy ciekłej wskazują, że w przypadku usuwania kilku związków organicznych proces jest złożony. Substancje wcześniej zaadsorbowane zostają wyparte z powierzchni węgla przez molekuli o większej energii swobodnej adsorpcji. Efektywność usuwania związków zależy więc od wartości energii swobodnej adsorpcji substancji rozpuszczonych. Wraz z jej wzrostem efekt procesu jest większy oraz mniejsze jest zużycie węgla. Przykładowe grupy związków organicznych według wzrastającej wartości energii swobodnej adsorpcji uszeregowano w poniższej kolejności:

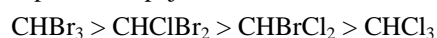
glikole < alkohole < ketony < estry < aminy alifatyczne  
< niezdysojowane kwasy < pochodne benzenu i naftalenu

Ogólnie można stwierdzić, że wartości energii swobodnej adsorpcji związków organicznych są w przybliżeniu o rząd wielkości większe niż wody. Tylko proste alkohole alifatyczne mają wartość tej energii pięciokrotnie większą od wody. Związki organiczne, które występują w wodzie w postaci zdysojowanego elektrolitu (np. fenole), aby mogły być zaadsorbowane na węglu aktywnym, muszą być przeprowadzone do postaci niezdysojowanej (np. przez zmianę pH). Skuteczność usuwania związków organicznych z wody zależy od właściwości fizykochemicznych węgla aktywnego, ilości i jakości zanieczyszczeń oraz od parametrów przepływu. Woda zawierająca rozpuszczone zanieczyszczenia organiczne powinna być pozbawiona stałych zawiesin i emulsji.

Na podstawie przeprowadzonych badań wykazano, że węgle z powierzchniowymi grupami funkcyjnymi o charakterze polarnym należy stosować do usuwania związków polarnych. Natomiast węgiel pozbawiony grup funkcyjnych należy stosować do usuwania niepolarnych związków organicznych. W przypadku cząsteczek związków organicznych o dużych wymiarach należy stosować w adsorpcji węgle aktywne zawierające mezo- i makropory. Z powyższego opisu widać wyraźnie, że adsorpcja na węglu aktywnym zależy od budowy molekuł adsorbowanego związku chemicznego, jego rozpuszczalności, a także od porowatej struktury adsorbentu, chemicznego charakteru jego powierzchni oraz od obecności innych związków chemicznych w wodzie. W wodzie może znajdować się około 700 związków organicznych, które pochodzą ze

ścieków komunalnych i przemysłowych, z zakładu przerobu pozostałości zwierzęcych i roślinnych oraz procesu chlorowania wody pitnej. Zabieg chlorowania wody obok efektów korzystnych powoduje także powstawanie nowych związków chloroorganicznych, które na ogół są stabilne i nie podlegają biodegradacji, a ich aktywność biologiczna zwiększa kancerogenne i mutagenne działanie wody (rak pęcherza).

Wśród trihalometanów (THM) najliczniej występuje chloroform, który powstaje na skutek chlorowania wody w wyniku reakcji chloru z naturalnymi organicznymi składnikami wody, np. taniną, kwasem huminowym, i kwasem galusowym. Adsorpcję chloroformu, dichlorobromometanu, dibromochlorometanu i bromoformu z wody na węglu aktywnym badali Youssefi i Faust i ustalili kolejność stopnia adsorpcji:



Zdolność pochłaniania np. chloroformu z wody przez węgiel aktywny zmniejsza się w obecności innych związków chemicznych wykazujących większe powinowactwo do powierzchni węgla, np. chlorofenoli (które powstają również w procesie chlorowania wody), czy też jonów metali obecnych w wodzie. Chłonność węgla w stosunku do chloroformu jest ograniczona i nieselektywna, dlatego usuwanie THM musi polegać na kilku różnych operacjach technologicznych i umieszczeniu adsorpcji na końcu cyklu oczyszczania po filtrach, a nie zamiast niej.

Innym związkiem zanieczyszczającym wodę jest fenol. Wykazano, że adsorpcja fenolu z bardzo rozcieńczonych roztworów wzrasta wraz ze zmniejszaniem się kwasowych kompleksów tlenowych. Adsorpcja fenolu maleje wskutek obecności chemicznie związanego tlenu, grupowania się molekuł wody wokół polarnych kompleksów, co utrudnia dostęp molekuł fenolu do przestrzeni adsorpcyjnej węgla.

Biorąc pod uwagę fakt, że adsorpcja alkilowych pochodnych fenolu (metylo-, etylo- i dimetylofenoli) jest mniejsza od adsorpcji samego fenolu i maleje wraz ze wzrostem liczby podstawników alkilowych i ich długości, wykazano, że obecność grup kwasowych na powierzchni węgla wpływa na zmniejszenie adsorpcji pochodnych fenolu, podczas gdy grupy karbonylowe zwiększają ich adsorpcję.

Benzen oraz jego alkilowe pochodne (toluen i ksyleny) są często wymieniane jako zanieczyszczenia ścieków. Badanie adsorpcji benzenu wykazało, że energia jego oddziaływania z węglem aktywnym jest większa od energii oddziaływania z molekułami wody. W związku z tym w procesie wypełniania mikroporów molekuli wody będą wypierane, natomiast benzen będzie lokował się w pobliżu ścianek mikroporów na centrach adsorpcyjnych.

W przypadku wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) adsorbowanych z wody węgle aktywne wykazują właściwości sitowo-molekularne, przy czym większą adsorpcję obserwuje się dla WWA o mniejszej masie molekularnej.

Nitrozoaminy są toksycznymi związkami organicznymi występującymi dość często w wodzie. Stwierdzono, że

dimetylo-, dietylo- i difenylnitrozoaminy są efektywnie absorbowane na węglu aktywnym.

W wodzie, a głównie w ściekach, występują związki powodujące nieprzyjemny zapach. Należą do nich tiole (merkaptany) i disiarczki alkilowe. Adsorpcja tych związków zależy od rodzaju powierzchniowych grup funkcyjnych węgla, czasu i temperatury odgazowania. Stwierdzono, że szybkość adsorpcji tych związków jest maksymalna po odgazowaniu w temperaturze 700°C, a maleje po odgazowaniu powyżej temperatury 900°C.

Węgle aktywne stosuje się również do eliminacji niektórych środków ochrony roślin. Badania przeprowadzone nad usuwaniem fungicydów grupy etylenobisditio-karbaminianu z roztworów wodnych na węglu aktywnym wykazały zanikanie nabamu (soli sodowej kwasu etylenobisditio-karbaminowego) i pojawienie się produktów jego rozkładu. W czasie dłuższego kontaktu z węglem

aktywnym uzyskano całkowite usunięcie z roztworu nabamu i produktów jego rozkładu.

### Literatura

- [1] Maciak F.: Ochrona i rekultywacja środowiska. Wyd. SGGW, Warszawa 1996.
- [2] Rosik-Dulewska C.: Podstawy gospodarki odpadami. Wyd. Ekoinżynieria, Lublin 1999.
- [3] Paryczak T., Lewicki A. i Zaborski M.: Zielona chemia. Wyd. PAN, Łódź 2005.
- [4] Fotyma M. i Mercik S.: Chemia rolna. WN PWN, Warszawa 1995.
- [5] Wiatr I.: Inżynieria ekologiczna. Wyd. Pol. Tow. Ekol., Warszawa-Lublin 1995.
- [6] Sarbak Z.: Adsorpcja i adsorbenty. Teoria i zastosowanie. Wyd. Nauk. UAM, Poznań 2000.
- [7] Sarbak Z.: Nieorganiczne materiały nanoporowate. Wyd. UAM, Poznań (w druku).