

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie

Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej

Rozprawa doktorska

**„Badania porowatych materiałów węglowych
otrzymywanych poprzez karbonizację poli(tereftalanu
etylenu) w mieszaninie z wybranymi związkami
magnezu”**

Justyna Zatorska

Promotor:

dr hab. inż. Jacek Przepiórski, prof. ZUT w Szczecinie

Szczecin 2013

Dziękuję:

*mojemu promotorowi Panu **dr hab. inż. Jackowi Przepiórskiemu, prof. ZUT**
za poświęcony czas i cenne uwagi w trakcie realizacji
niniejszej pracy doktorskiej*

*całemu zespołowi naukowemu i doktorantom Zakładu Technologii
Wody i Inżynierii Środowiska, a w szczególności
Panu **mgr inż. Adamowi Czyżewskiemu**
za życzliwość i okazane wsparcie*

*Szczególne podziękowania dedykuję **mojemu mężowi Wojtkowi,
moim Rodzicom i Dziadkom oraz siostrze Judycie**
za wsparcie w chwilach zwątpienia i motywację do pracy,
bez Was nie dotarłabym tak daleko*

Spis treści

1. Węgiel aktywny	5
1.1 Ogólna charakterystyka węgla aktywnych.....	5
1.2 Czynniki determinujące strukturę porowatą węgla aktywnego	7
1.2.1 Wpływ natury surowca oraz warunków karbonizacji	7
1.2.2 Aktywacja karbonizatu	8
1.3 Alternatywne metody otrzymywania porowatych materiałów węglowych.....	13
1.4 Przetwarzanie odpadów z poli(tereftalan etylenu)	17
1.7 Węgla aktywne w selektywnej adsorpcji zanieczyszczeń wody	21
2. Cel i zakres pracy.....	27
3. Charakterystyka stosowanych materiałów.....	28
3.1 Komercyjny węgiel aktywny CWZ-35	28
3.2 Prekursor węgla – poli(tereftalan etylenu) (PET).....	28
3.3 Związki magnezu.....	28
3.4 Modelowe zanieczyszczenia organiczne	28
4. Preparatyka węgla aktywnych.....	31
4.1. Przygotowanie mieszaniny związku nieorganicznego z PET.....	31
4.2. Karbonizacja mieszanin związków magnezu/PET	31
4.3 Wydzielanie materiałów węglowych z otrzymanych karbonizatów.....	32
5. Metody analityczne.....	34
5.1 Analiza termogravimetryczna (TG).....	34
5.2 Dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego (XRD)	34
5.3 Pomiar izoterm adsorpcji/desorpcji azotu w 77 K.....	35
5.4 Termoprogramowalna desorpcja (TPD)	35
5.5 Rentgenowska spektroskopia fotoelektronów (XPS).....	36
5.6 Spektrofotometria w zakresie nadfioletu i promieniowania widzialnego (UV-Vis).....	36
5.6.1 Pomiar adsorpcji zanieczyszczeń organicznych z roztworów wodnych na otrzymanych węglach aktywnych	37
6. Wyniki i dyskusja	38
6.1. Wyznaczenie warunków karbonizacji wyjściowej mieszaniny.....	38
6.1.1 Analiza TG PET	38

6.1.2 Analiza TG i XRD związków nieorganicznych oraz ich mieszanin z PET po karbonizacji	39
6.2 Charakterystyka otrzymanych materiałów węglowych	44
6.2.1 Pomiar izoterm adsorpcji/desorpcji N ₂ w 77 K wybranych materiałów węglowych.....	44
6.3.1 Wpływ temperatury karbonizacji wyjściowych mieszanin oraz ich składy, na rozwój porowatości w otrzymanych materiałach węglowych.....	49
6.3.2 Rozkład objętości porów w wybranych materiałach węglowych	51
6.4 Mechanizm tworzenia porów w otrzymanych materiałach węglowych.....	53
6.5 Wpływ domieszek na wydajność tworzenia węgla w układach związków magnezu/PET	61
6.6 Zdolność adsorpcyjna materiałów węglowych względem wybranych zanieczyszczeń organicznych	64
6.6.1 Usuwanie fenolu z wody	65
6.6.2 Usuwanie barwników z wody	68
7. Wnioski.....	74
Spis rysunków.....	75
Spis tabel.....	78
Streszczenie	79
Abstract.....	80
Wykaz literatury cytowanej.....	81

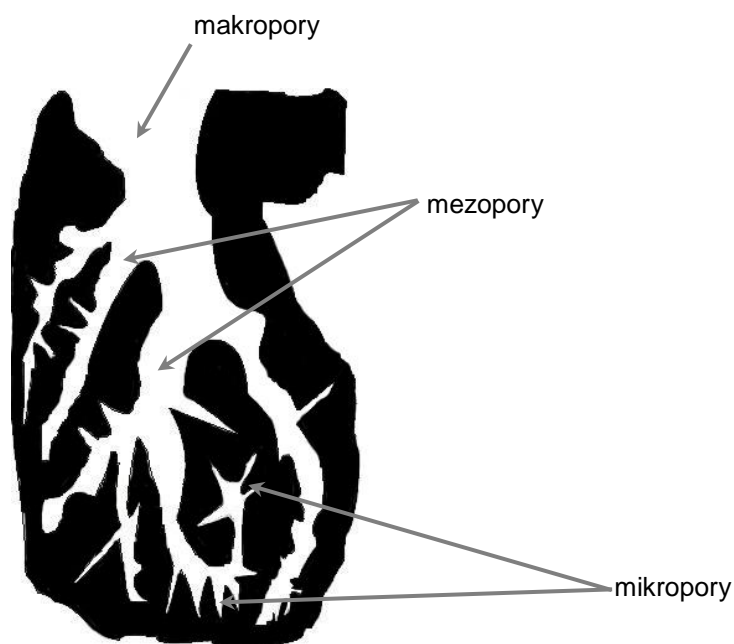
1. Węgiel aktywny

1.1 Ogólna charakterystyka węgla aktywnych

Węgłe aktywne to amorficzne materiały węglowe charakteryzujące się bardzo silnie rozwiniętą porowatością i powierzchnią wewnętrzną. Odgrywają one m.in. znaczącą rolę w procesach adsorpcyjnego oczyszczania cieczy i gazów ze składników o małej koncentracji. Adsorbenty węglowe są powszechnie stosowane do usuwania z wód barwy, smaku, zanieczyszczeń pochodzenie organicznego i nieorganicznego ^[1, 2]. Materiały te znalazły także zastosowanie w procesach oczyszczania powietrza z zanieczyszczeń pochodzących z przemysłowych gazów odlotowych ^[3, 4, 5].

Właściwości węgla aktywnych są w istotny sposób związane z jego budową zależną od natury surowca wyjściowego oraz sposobu i warunków preparatyki.

Produkcja węgla aktywnych oparta jest na różnorodnych materiałach pochodzenia organicznego, takich jak drewno ^[6; 7], węgle kopalne ^[8], lignina ^[9], pestki owoców ^[10], skorupy orzechów ^[11] oraz materiały pochodzenia syntetycznego ^[12, 13]. Preparatyka węgla aktywnych obejmuje karbonizację surowego materiału w atmosferze obojętnej i aktywację otrzymanego karbonizatu. W trakcie pirolizy materiału wyjściowego, większość pierwiastków niewęglowych (tlen, wodór, azot, siarka) jest eliminowana w postaci produktów gazowych, a atomy węgla pierwiastkowego tworzą warstwy złożone z pierścieni aromatycznych powiązanych nieregularnie, pomiędzy którymi powstają wolne przestrzenie, tworzące strukturę porowatą węgla aktywnych. Produkt karbonizacji ma słabo rozwiniętą strukturę porowatą i z reguły wykazuje niewielką powierzchnię właściwą. Struktura ta rozwijana jest w procesie aktywacji, gdzie przestrzenie między aromatycznymi warstwami oczyszczane są w znacznej mierze z węgla bezpostaciowego. W wyniku procesu aktywacji, karbonizat przekształca się w postać zawierającą możliwie największą ilość przypadkowo rozłożonych porów o różnych kształtach i rozmiarach, których obecność w decydującym stopniu wpływa na zdolność adsorpcyjną materiałów węglowych względem związków o różnych wielkościach cząsteczek, tak z gazów jak i z cieczy ^[14].



Rysunek 1. Model budowy węgla aktywnego ^[15]

Węgłe aktywne mają pory o rozmiarach zaczynających się poniżej 1 nm i sięgające do kilku tysięcy nanometrów. Klasyfikacja porów według Międzynarodowej Unii Chemii Czystej i Stosowanej (International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC), opiera się na ich szerokości, która stanowi odległość między ściankami poru o kształcie szczelinowym lub promieniu poru cylindrycznego ^[14]. Pory dzieli się na trzy grupy:

- Mikropory, <2nm
 - Ultramikropory, <0,5nm
 - Supermikropory, od 1 do 2nm
- Mezopory, od 2 do 50nm
- Makropory, >50nm

Efektywność procesu adsorpcyjnego zależy przede wszystkim od parametrów struktury porowatej materiałów węglowych. Na ogół praktyczne zastosowanie węgli aktywnych wymaga, aby te adsorbenty miały dużą zawartość drobnych porów. Proces adsorpcji w mikroporach zachodzi na skutek objętościowego zapełniania. Powierzchnia właściwa mikroporów stanowi nawet do 95% całkowitej powierzchni właściwej węgla aktywnego i w decydującym stopniu decyduje o pojemności adsorpcyjnej adsorbentu ^[14]. Mezopory

czyli tzw. pory przejściowe charakteryzuje kondensacja kapilarna adsorbentu. Ze względu na rozmiar przyczyniają się one w znaczącym stopniu do adsorpcji adsorbentu o większych rozmiarach cząstek jak na przykład barwiki czy kwasy humusowe. Mezopory działają, jako swoiste kanały, przez które cząsteczki adsorbentu przemieszczają się do wnętrza mikroporów. Natomiast makropory, z reguły nie mają istotnego znaczenia dla procesu adsorpcji na węglu aktywnym. Ma to związek z ich bardzo małym udziałem w powierzchni całkowitej adsorbentu. Pełnią one rolę kanałów transportowych dla adsorbentu do mikro- i mezoporów ^[16].

Ze względu na silną zależność pomiędzy strukturą porowatą i efektywnością adsorpcji różnych adsorbatów, dobór adsorbentu, pod względem jego powierzchni właściwej i dominującego rozmiaru porów, powinien być skorelowany z właściwościami usuwanych molekuł.

1.2 Czynniki determinujące strukturę porowatą węgla aktywnego

Struktura porowata materiałów węglowych, a co za tym idzie ich zdolność adsorpcyjna względem zanieczyszczeń jest w dużym stopniu zdeterminowana przez właściwości surowca wyjściowego oraz warunki preparatyki, takich jak parametry karbonizacji oraz rodzaj czynnika wykorzystywanego w procesie aktywacji.

1.2.1 Wpływ natury surowca oraz warunków karbonizacji

Dostosowując rodzaj surowca i parametrów wstępnej obróbki termicznej, można w dość szerokim zakresie wpływać na strukturę porowatą materiału, tj. na stopień rozwinięcia powierzchni i rozkład rozmiarów porów. Surowiec przeznaczony do produkcji węgla aktywnych powinien wykazywać małą zawartość części lotnych, dużą zawartość węgla pierwiastkowego oraz wysoką odporność mechaniczną, tj. na rozkruszenie i ścieranie ^[17].

Właściwości karbonizatu warunkowane są również przez parametry pirolizy takimi jak: końcowa temperatura karbonizacji, szybkość grzania oraz czas jej trwania. Ważnym czynnikiem jest także atmosfera, w której karbonizacja jest prowadzona. Wysoka temperatura karbonizacji skutkuje zwiększoną ilością uwalnianych lotnych frakcji i niskocząsteczkowych produktów pirolizy z surowca wyjściowego, a w rezultacie

wpływa na końcową wydajność produktu i jego porowatość. W porównaniu z materiałami otrzymanymi w niższej temperaturze ^[18, 19], materiał węglowy otrzymany w wyższej temperaturze karbonizacji często charakteryzuje się znacznie większą objętością porów. Ponadto, im wyższa temperatura tym głębiej przebiegają procesy pirolizy materiałów, a tym samym powstają materiały charakteryzujące się wyższą wytrzymałością mechaniczną ^[17]. Szybkość ogrzewania surowca wyjściowego podczas procesu karbonizacji może wpływać także na reaktywność karbonizatu podczas oddziaływania z gazowym aktywatorem. Reaktywność karbonizatów otrzymanych przy dużej szybkości ogrzewania jest większa niż otrzymanych podczas powolnego wzrostu temperatury ^[20]. W trakcie szybkiego wzrostu temperatury, poszczególne etapy rozkładu termicznego prekursora węgla oraz wtórne reakcje produktów pirolizy nakładają się. Z tego powodu powstawanie struktury porowatej w karbonizacie jest trudniejsze do kontrolowania. Szybki wzrost temperatury nie sprzyja uporządkowaniu budowy chemicznej substancji węglowej, a w krótkim okresie wydziela się duża ilość części lotnych. Częstym efektem tego jest powstanie w materiale porów o większych rozmiarach. Powolne ogrzewanie zwęglonego materiału sprzyja tworzeniu się struktury mikroporowatej. Jednakże, zbyt długi czas przetrzymywania materiału w końcowej temperaturze karbonizacji, wpływa znacząco na zmniejszenie się powierzchni właściwej materiału ^[21]. Atmosfera, w której prowadzi się proces karbonizacji ma znaczący wpływ na rozkład termiczny prekursora węgla oraz przebieg reakcji produktów pirolizy ze stałym karbonizatem. Wysokie przepływy gazu inertnego, generalnie powodują obniżenie wydajności karbonizatu, jednakże jego reaktywność jest większa ^[17]. Produktem procesu karbonizacji są praktycznie nieaktywne adsorpcyjnie materiały, o powierzchni właściwej rzędu 20 – 80 m²/g. W celu uzyskania efektywnego adsorbentu, koniecznym jest otwarcie niedostępnych porów i ogólne zwiększenie ich objętości. W tym celu stosuje się częściowe zgazowanie otrzymanego karbonizatu, czyli tzw. aktywację.

1.2.2 Aktywacja karbonizatu

Tekstura materiału węglowego zaczyna się kształtować już podczas procesu karbonizacji surowca wyjściowego (rozdział 1.2.1). Dalszy rozwój porowatości i powierzchni właściwej materiałów węglowych, jak wspomniano w rozdziale 1.1, jest wynikiem procesu aktywacji, któremu poddawane są produkty karbonizacji

prekursorów węgla. Wyróżniamy dwa rodzaje aktywacji fizyczną oraz chemiczną. W przypadku procesu aktywacji fizycznej rozwinięcie struktury porowatej materiału węglowego oparte jest na częściowym zgazowaniu karbonizatu czynnikiem gazowym, najczęściej parą wodną ^[22], ditlenkiem węgla ^[23] bądź ich mieszaniną ^[24], w temperaturze od około 800 °C do 1100 °C ^[25]. Reakcje chemiczne zachodzące podczas procesu aktywacji ilustrują reakcje 1 – 3:



Usuwanie amorficznego węgla oraz niejednorodne utlenianie elementarnych kryształów prowadzi w pierwszej fazie aktywacji do powstania nowych porów, czyli do rozwinięcia struktury makroporowatej. W następnych fazach procesu następuje rozszerzenie się istniejących porów, lub powstanie porów o większych wymiarach, przez całkowite wypalenie się ścianek pomiędzy sąsiednimi mikroporami. Prowadzi to do wzrostu objętości makroporów, podczas, gdy objętość mikroporów zmniejsza się. Miarą stopnia aktywacji jest procentowe zmniejszenie się wagi materiału podczas aktywacji, w stosunku do wagi skarbonizowanego produktu wyjściowego, czyli tzw. wypalenia. Gdy stopień wypału osiąga wartość pomiędzy 50 – 75% materiał węglowy wykazuje zwykle strukturę mieszaną, tzn. zawiera zarówno mikro- jak i mezopory ^[26].

Aktywację prowadzi się zazwyczaj w atmosferze CO₂ lub pary wodnej. Użycie ditlenku węgla, jako czynnika aktywującego w procesie aktywacji umożliwia lepszą kontrolę struktury mikroporowatej materiału węglowego oraz wpływa na jej silniejsze rozwinięcie ^[27]. Natomiast zastosowanie czynnika aktywującego w postaci pary wodnej umożliwia otrzymanie węgla aktywnych o większej powierzchni właściwej oraz rozbudowanym systemem szerszych mikroporów i mezoporów ^[28]. Ważnymi czynnikami wpływającym na rozwój struktury porowatej materiałów węglowych są temperatura procesu oraz szybkość przepływu czynnika aktywującego. Dowiedziono, że zwiększenie stopnia przepływu CO₂ sprzyja reakcji gazowego czynnika aktywującego z węglem w położeniach aktywnych. Węgla aktywne o maksymalnej powierzchni właściwej (1700 m²/g) zostały otrzymane w temperaturze aktywacji 900 °C, w czasie 240 minut, z przepływem 800 cm³/min ^[28]. Przeprowadzenie procesu aktywacji karbonizatu otrzymanego z łupin orzecha kokosowego ditlenkiem węgla

w wyższej temperaturze (950 °C) znacznie zwiększyło objętość porów w materiale węglowym [29].

Wpływem parametrów procesu aktywacji na strukturę porowatą produktu zajmowali się również Qinyan Yue i współpracownicy [30]. W ich pracy surowcem wyjściowym był odpad przemysłu papierniczego, a aktywację parą wodną prowadzono w zakresie temperatur od 700 °C do 850 °C, w czasie od 10 do 150 minut. Badania wykazały, że wraz z podwyższeniem temperatury aktywacji (od 700 °C do 725 °C) zewnętrzna powierzchnia właściwa i całkowita objętość porów uległy istotnemu zwiększeniu. Powyżej temperatury 750 °C powierzchnia BET stopniowo malała, co miało związek z poszerzeniem i zniszczeniem istniejących porów. W temperaturze 800 °C, nastąpiło wyraźne zwiększenie powierzchni mikroporów oraz nieznaczny wzrost powierzchni właściwej. Efekt ten można przypisać obecności wodoru, który hamuje reakcje pary wodnej z węglem [31]. 30 – 40 minut wskazano jako optymalny czas aktywacji. W tych warunkach otrzymano węgle aktywne o największej powierzchni właściwej, w granicach 270 – 310 m²/g.

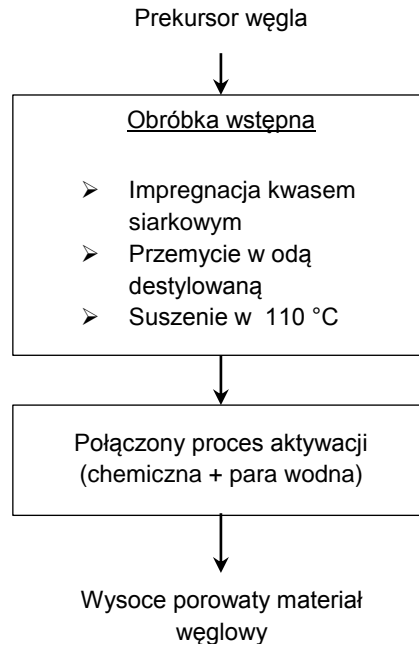
Główną zaletą aktywacji fizycznej jest stosunkowo niski koszt wytworzenia jednostkowej ilości węgla aktywnego. Jednakże w trakcie procesu występuje znaczny ubytek masy surowca [32], co znacznie wpływa na obniżenie opłacalności produkcji.

Aktywacja chemiczna łączy proces karbonizacji i aktywacji w jeden etap. Polega na reakcji prekursora węgla z czynnikiem aktywującym, takimi jak kwas fosforowy (V) (H₃PO₄) [33,34], chlorek cynku (II) (ZnCl₂) [35, 36] czy wodorotlenek potasu lub sodu (KOH, NaOH) [37, 38]. L. Hsu i H. Teng [39], zbadali wpływ różnych reagentów chemicznych (ZnCl₂, H₃PO₄, KOH) oraz temperatury procesu na strukturę porowatą węgla aktywnych otrzymanych z bitumicznego węgla. Ze względu na utlenianie węgla i mechanizm gazyfikacji, proces aktywacji KOH wypłynął w większym stopniu na obniżenie wydajności węglowej, niż w przypadku użycia ZnCl₂ czy H₃PO₄. Bez względu na rodzaj użytego aktywatora, porowatość materiałów węglowych wzrastała wraz z temperaturą karbonizacji. Prekursory węgla aktywowane alkaliami, charakteryzowały się silnie rozwiniętą strukturą mikroporowatą oraz wyższą powierzchnią właściwą przekraczającą nawet 3000 m²/g [39, 40]. Różnicę tę autorzy przypisują różnemu charakterowi chemicznemu reagentów [41, 42]. H. Younesi i in. [40] dowiedli, że stosunek reagentów aktywujących względem surowca wyjściowego wpływa na porowatość produktu i pozwala kontrolować strukturę porowatą produktu końcowego. K. Kierzak i in. [43] opisali możliwości wpływania na właściwości węgla

aktywnych otrzymywanych z różnych surowców pochodzenia węglowego w procesie aktywacji wodorotlenkiem potasu i sodu. Potwierdzono, że najsilniejszy wpływ na rozwinięcie struktury porowatej węgla aktywnego miała temperatura wstępnej obróbki termicznej surowca (stopień karbonizacji) oraz stosunek wagowy KOH/surowiec w mieszaninie wyjściowej. Zwiększenie zawartości KOH znacząco wpłynęło na wzrost objętości porów i powierzchni właściwej. Wykazano również, że wraz ze wzrostem stopienia karbonizacji surowca węglowego malała powierzchnia właściwa i objętość porów, jak również wzrastał udział mikroporów w materiale węglowym.

Proces aktywacji chemicznej, wiąże się z koniecznością oddzielenia od materiału węglowego stałych reagentów i produktów ich rozkładu oraz ich regenerację lub utylizację^[44]. Ze względu na problemy związane z korozją oraz ograniczenia związane z odzyskiem $ZnCl_2$, wykorzystanie tego czynnika aktywującego zostało praktycznie zarzucone^[45]. W przypadku aktywacji kwasem ortofosforowym, temperatura procesu jest dość niska (do 500 °C), jednakże jego odzysk wiąże się z wieloetapowym procesem ekstrakcji^[45]. Powoduje to znaczny wzrost kosztów produkcji węgla aktywnych. Aktywacja materiałów wyjściowych alkaliami pozwala na uzyskanie materiałów węglowych o charakterze mikroporowatym, o szczególnie wysokiej powierzchni właściwej i wąskim rozrzucie wymiarów porów. Jednakże, rozkład wymiaru porów materiałów węglowych powstających w wyniku aktywacji chemicznej, jest uzależniony od stosunku ilościowego aktywatora do prekursora węgla. W przypadku niskiego stosunku impregnacji, objętość mikroporów jest relatywnie niska. W celu otrzymania materiałów wysoce mikroporowatych, koniecznością jest użycie większej ilości KOH w stosunku do prekursora materiału węglowego^[16].

Istnieje także możliwość połączenia aktywacji fizycznej i chemicznej w jeden proces^[46]. Metoda ta skutkuje otrzymaniem materiałów węglowych o dobrze rozwiniętej powierzchni właściwej^[47, 48]. N. V. Sych i in. otrzymali wysoce porowate węgle aktywne poprzez zastosowanie procesu aktywacji parą wodną, poprzedzonego impregnacją prekursora węgla kwasem siarkowym.



Rysunek 2. Proponowany proces technologiczny otrzymywania wysoco porowatych materiałów^[49]

Proponowane połączenie obu rodzajów aktywacji, może stać się alternatywą dla powszechnie stosowanej aktywacji fizycznej. Powyższa metoda skraca relatywnie czas aktywacji oraz znacznie obniża temperaturę procesu^[49].

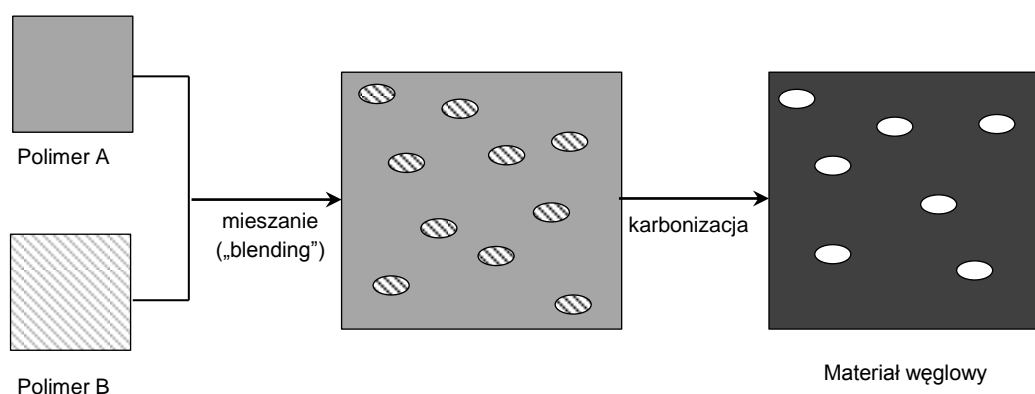
Rozwój szeroko rozumianej technologii stwarza nowe możliwości oraz wymagania, co do parametrów porowatych materiałów węglowych. Zarówno procesy aktywacji fizycznej i chemicznej mają duże znaczenie praktyczne, jednakże obwarowane są one pewnymi niedogodnościami. Proces aktywacji fizycznej nie ponosi za sobą wysokich kosztów, w wytworzeniu jednostkowej ilości materiału węglowego, przez co węgiel aktywny jest powszechnie stosowany w różnych gałęziach przemysłu. Jednakże, aktywacja fizyczna związana jest ze znacznym ubytkiem masy materiału. Zaletą aktywacji chemicznej jest, co prawda ominięcie wstępnego etapu karbonizacji surowca oraz otrzymanie węgla aktywnego z większą wydajnością. Aczkolwiek powszechnie stosowane czynniki aktywujące muszą być oddzielone od otrzymanej jednostki węglowej. Ponosi to za sobą znaczny wzrost kosztów procesu. Z tego powodu podejmowane są liczne próby nad otrzymywaniem węgla aktywnych, często o kontrolowanej strukturze porowatej, metodami alternatywnymi.

1.3 Alternatywne metody otrzymywania porowatych materiałów węglowych

Zapotrzebowanie na węgle aktywne o specyficznych i oczekiwanych właściwościach ciągle wzrasta. Nowoczesny przemysł często wymaga węgla aktywnych o ściśle określonych objętościach porów, określonym zakresie wielkości porów lub odpowiedniej powierzchni właściwej. Przykładem wysoce mikroporowatych materiałów węglowych o wysokiej powierzchni właściwej są węglowe sita molekularne (CMS, ang. Carbon Molecular Sieves). W ich budowie można wyróżnić szczeliny (przewężenia) i komory (szersze pory). Wąskie szczeliny odseparowują większe cząsteczki, uniemożliwiając ich wnikanie do wnętrza komór. Łączna objętość komór określa pojemność adsorpcyjną sita molekularnego ^[14]. Węglowe sita molekularne można otrzymać z węgla aktywnych w procesie ich wtórnej obróbki. Generalnie wyróżnia się dwie metody preparowania sit molekularnych z węgla aktywnych: poprzez kontrolę procesu pirolizy węglowego prekursora lub zmniejszenie średnicy już istniejących porów poprzez osadzanie atomów węgla lub związku na powierzchni węgla aktywnego, w celu zablokowania wejścia do szerszych porów ^[50]. M. A. Ahamd i in. ^[50] modyfikowali zdolność adsorpcyjną materiałów węglowych w stosunku do gazów przez osadzanie na nich węgla, wytworzonego w wyniku pirolizy par benzenu. Piroliza benzenu prowadzona nad powierzchnią węgla aktywnego prowadzi do osadzania depozytu węglowego na wejściach do porów, zmniejszając ich średnicę. Powyższa procedura pozwoliła na otrzymanie węglowych sit molekularnych o średnicy porów między 0,35 – 0,38 nm, wykazujących wysoką selektywność do rozdzielania układów O₂/N₂, CO₂/CH₄. Stwierdzono, że wydłużenie czasu osadzania węgla powstałego przez termiczny rozkład par benzenu ^[51] powoduje zmniejszenie rozmiaru wejść do porów (mniejsza objętość mikroporów). Autorzy sugerują, że może to być przyczyną zatykania porów, z powodu ich nadmiernego wypełnienia depozytem węglowym. B. N. Kuznetsov i in. otrzymali węglowe sita molekularne z hydrolitycznej ligniny, stosując proces karbonizacji i aktywacji parą wodną ^[52]. Szybkość ogrzewania w procesie karbonizacji okazała się głównym parametrem regulującym strukturę mikroporowatą materiałów. Niska szybkość ogrzewania (0,2 – 2,2 °C/min) w zakresie temperatur od 400 °C do 700 °C, promowała tworzenia się mikroporów ze średnim rozmiarem około 0,56 – 0,58 nm. Wraz ze wzrostem szybkości grzania zwiększył się średni rozmiar mikroporów (do 0,70 – 0,78 nm). Proces aktywacji otrzymanych materiałów przyczynił się do zwiększenia objętości mikroporów do 0,30 – 0,35 cm³/g,

z szerokością od 0,60 nm do 0,66 nm. Materiały węglowe otrzymane z ligniny wykazały właściwości sit molekularnych, zdolnych do rozdziału mieszaniny He/CH₄. A. Lizzo i M. Rostam-Abadi ^[53] spreparowali węglowe sita molekularne stosując, jako surowiec wyjściowy niskouwęglony węgiel kamienny. Surowiec ten poddano karbonizacji w różnych temperaturach oraz aktywacji KOH. Strukturę porów wybranych materiałów węglowych modyfikowano poprzez deponowanie węgla pochodzącego z pirolizy metanu. Otrzymane materiały wykazały dużą powierzchnię właściwą, a rozkład wielkości mikroporów wykazał obecność porów o wymiarach około 0,4 nm. Materiały węglowe wykazały dobre zdolności skutecznego rozdzielania mieszanin O₂/N₂, CO₂/CH₄, CH₄/H₂.

Prowadzonych jest wiele badań mających na celu otrzymanie węgla aktywnych o kontrolowanej strukturze porowatej, z pominięciem oddzielnie prowadzonego etapu aktywacji fizycznej. W ostatnio stosowanych metodach produkcji porowatych węgla o ściśle zdefiniowanej strukturze porowatej używa się przestrzennych materiałów nieorganicznych jak zeolity lub silikażele ^[54, 55, 56]. Stanowią one matrycę dla prekursora węgla, która poddawana jest odpowiedniej obróbce termicznej. Usunięcie matrycy stanowi końcowy etap procesu. Jednak, należy wziąć pod uwagę, że usunięcie matrycy wiąże się często z zastosowaniem korozyjnych kwasów, jak np. kwasu fluorowodorowego. Poza tym, niesie to za sobą niską wydajność węglową procesu. Ostatnio proponowaną techniką umożliwiającą otrzymanie porowatych materiałów węglowych, o ściśle kontrolowanej strukturze jest tzw. metoda „blending”. Polega ona na zmieszaniu ze sobą fizycznie lub chemicznie najczęściej dwóch polimerów. Mieszaninę poddaje się procesowi karbonizacji, podczas którego jeden z polimerów pod wpływem temperatury tworzy matrycę węglową, a drugi ulega rozkładowi do produktów gazowych, pozostawiając pory. Powyższa metoda prowadzi do powstania materiałów węglowych z uporządkowaną strukturą mezoporowatą ^[57].



Rysunek 3. Kontrola struktury porowatej materiałów polimerowych metodą „blending” ^[58]

M. Inagaki i H. Konno zaproponowali innowacyjną metodę otrzymywania porowatych adsorbentów węglowych z szeregu surowców syntetycznych bez etapu aktywacji fizycznej. Mieszanina prekursora węgla (poli(chlorek winylu), poli(alkohol winylowy), poli(tereftalan etylenu), itd.) oraz materiału ceramicznego (SiO_2 , TiO_2 , MgO lub różne fazy Al_2O_3) została poddana jedynie wygrzewaniu w zakresie temperatur 600 – 1200 °C, w atmosferze gazu inertnego ^[59, 60, 61]. Struktura materiałów węglowych była silnie zależna od rodzaju zastosowanego związku ceramicznego. Powyższą zależność, w szczególności można było zauważyć w przypadku węgla otrzymanych z mieszaniny zawierającej różne fazy Al_2O_3 . ^[60] W przypadku zastosowania w mieszaninie wyjściowej materiału ceramicznego w postaci MgO , uzyskany materiał węglowy po procesie karbonizacji został przemyty roztworem kwasu siarkowego, w celu oddzielenia stałej pozostałości nieorganicznej. Otrzymany materiał węglowy charakteryzował się silnie rozwiniętą powierzchnią właściwą, z dużym udziałem mikroporów. Zależność ta tłumaczona jest utrudnionym skurczem węgla formowanego z polimeru, który osadzony jest w postaci cienkiego filmu na powierzchni cząstek MgO , podczas procesu ogrzewania mieszaniny ^[61]. Znaczący wpływ na rozwój struktury porowatej otrzymanych materiałów węglowych, miał również udział wagowy tlenu magnezu w mieszaninie wyjściowej z PVA. Zaobserwowano, że wraz ze wzrostem udziału MgO w mieszaninie wyjściowej miało miejsce wyraźne rozwinięcie struktury mikroporowatej materiałów węglowych ^[60].

Powyższą metodę rozszerzono o zastosowanie w mieszaninie wyjściowej prekursorów MgO (Tabela 1), ulegających rozkładowi termicznemu z wydzielaniem produktów

gazowych. Ponadto, zastosowanie takich prekursorów MgO jak cytrynian, octan czy glukonian magnezu ($Mg_3(C_6H_5O_7)_2$, $Mg(CH_3COO)_2$, $Mg(C_{11}H_{22}O_{14})$) umożliwiło zwiększenie wydajności węglowej, jako że rozkład wyżej wymienionych związków zachodził z wydzieleniem węgla. Węgłe aktywne otrzymane powyższą metodą charakteryzują się dużą powierzchnią właściwą (do 2000 m²/g) oraz silnie rozwiniętym systemem porów. Dowiedziono, że rozmiar mezoporów utworzonych w materiale węglowym pokrywał się z wielkością krystalitów MgO. Poprzez odpowiedni dobór prekursora tlenku magnezu w mieszaninie wyjściowej można kontrolować rozmiar i zawartość mezoporów w otrzymanym materiale węglowym.

Tabela 1. Wpływ prekursorów tlenku magnezu na rozwój struktury porowatej materiałów węglowych

Prekursor MgO	Prekursor węgla	Charakterystyka porów	Literatura
MgO	PVA, PET, HPC	mikro-, mezoporowata struktura, S _{BET} do 1600 m ² /g	[60]
Octan magnezu	PVA	struktura mikro- mezoporowata, S _{BET} do 1080 m ² /g	[62]
Cytrynian magnezu	PVA	struktura mezoporowata, S _{BET} do 1500 m ² /g	[62]
Glukonian magnezu	PVA	struktura mikroporowata	[63]
Octan magnezu	PVP, PAA*	mikro-, mezoporowata struktura, S _{BET} = 2000 m ² /g	[64]

* PVP – poli(winylopirolidon), PAA – poli(akrylamid)

Rozwój struktury mikroporowatej w dużym stopniu zależał od budowy prekursora węgla oraz warunków procesu karbonizacji (szybkość grzania). Materiały poddane powolnemu procesowi ogrzewania (5 °C/min), nie charakteryzowały się tak znaczącym udziałem mikroporów w strukturze węgla, jak materiały ogrzewane z szybkością 10 °C/min. Materiały, w których prekursorem węgla był poli(alkohol winylowy) (PVA) odznaczały się lepiej rozwiniętą mikroporowatością, w porównaniu z materiałami otrzymanymi z mieszaniny wyjściowej zawierającej poli(tereftalan etylenu) (PET) lub hydroksypropylocelulozą (HPC). Jednakże, autorzy nie potrafili wyjaśnić, dlaczego w przypadku zastosowania prekursora węgla w postaci dwóch pozostałych polimerów,

materiały charakteryzowały się większą zawartością mezoporów. Nie zaobserwowali również, wpływu gazowych produktów rozkładu zastosowanych prekursorów MgO na strukturę materiału węglowego. Wadą powyższej metody, mogłaby się wydawać konieczność wypłukiwania stałej pozostałości z materiału węglowego. Jednakże, w tym przypadku zostały zastosowane niekorozyjne roztwory kwasów. Ponadto, w przypadku użycia roztworu kwasu cytrynowego lub octowego, stwierdzono możliwość ponownego wykorzystania uzyskanego cytrynianu lub octanu magnezu (po procesie płukania materiału węglowego) w mieszaninie wyjściowej z prekursorem węgla (PVA) (Tabela 2).

Tabela 2. Ponowne wykorzystanie prekursora MgO ^[61]

Ilość cykli	Kwas octowy		Kwas cytrynowy	
	Octan magnezu/PVA		Cytrynian magnezu/PVA	
	S_{BET} [m ² /g]	Wydajność węglowa [% wag.]	S_{BET} [m ² /g]	Wydajność węglowa [% wag.]
1	1210	9,8	1402	26,8
2	1185	9,6	1468	25,2
3	1262	9,3	1423	25,4
4	1203	10,1	1415	26,1
5	1249	9,1	1481	25,4

Dowiedziano, że MgO użyty w procesie, może być w 100% odzyskany. Powierzchnia właściwa i wydajność węglowa otrzymanych materiałów, po 5 cyklach pozostawała praktycznie bez zmian (Tabela 2).

Jak wspomniano w rozdziale 1.1 najczęściej stosowanymi surowcami w produkcji materiałów węglowych są różnorodne materiały pochodzenia organicznego, a rzadziej materiały syntetyczne. Powyższa metoda stwarza nowe możliwości odpadowym polimerom, w procesie otrzymywania materiałów węglowych o ściśle kontrolowanej strukturze porowatej i doborze parametrów adsorpcyjnych w selektywnym oczyszczaniu wody i powietrza.

1.4 Przetwarzanie odpadów z poli(tereftalan etylenu)

Zmniejszające się zasoby surowców naturalnych oraz masowy wzrost produkcji i zużycia tworzyw sztucznych powoduje, że te ostatnie, ze względu na znaczny udział

objętościowy w odpadach stają się materiałami uciążliwymi. Z drugiej strony, ze względu na zalety, takie jak termostabilność, przejrzystość, niskie koszty produkcji, ich konsumpcja stale rośnie ^[65].

Jako materiały syntetyczne do produkcji opakowań najczęściej stosuje się: poli(chlorek winylu) (PCV), poli(tereftalan etylenu) (PET), polipropylen (PP), polietylen (PE), polistyren (PS). Poli(tereftalan etylenu) (PET) od kilkudziesięciu lat stosuje się do produkcji folii i włókien poliestrowych ^[66]. Tworzywo to stało się również najpopularniejszym surowcem w produkcji opakowań do napojów. W skali przemysłowej, PET otrzymuje się najczęściej metodą wymiany estrowej między estrem metylowym kwasu tereftalowego, a glikolem etylenowym. Proces ten przebiega w dwóch etapach, zakończonych polikondensacją tereftalanu ^[67]. Masowa produkcja opakowań wykonanych z PET przekroczyła możliwości ich selektywnej zbiórki. Utylizacja powyższego odpadu, biorąc pod uwagę jego niską bio- i fotobiodegradowalność, stanowią poważny problem dla krajów uprzemysłowionych ^[65]. Z ekonomicznego punktu widzenia najkorzystniejszym sposobem utylizacji odpadów PET jest oczyszczenie i ponowne przetwórstwo otrzymanego recyklatu, w celu uzyskania poszukiwanych wyrobów. Do tego celu są jednak potrzebne odpady o dużej czystości. Recykling PET ze użytych butelek jest utrudniony, gdyż wymaga usunięcia domieszek (resztki napojów, etykiety papierowe, klej akrylowy do etykiet, uszczelki z folii aluminiowej, itp.), a także elementów z innych tworzyw sztucznych ^[66]. W ostatnich latach nasiliły się badania nad otrzymywaniem i charakterystyką węgla aktywnych otrzymanych z różnych polimerów, m.in. z PET ^[68, 69, 70, 71, 72]. Materiał ten bardzo trudno ulega naturalnemu rozkładowi, a jednocześnie charakteryzuje się wysoką zawartością węgla (ponad 60 % wag.) ^[73]. Jednakże, istotnym faktem z punktu widzenia otrzymywania adsorbentów węglowych jest niewielka wydajność węglowa tego surowca, osiągająca jedynie około 20%, a stały produkt pirolizy wykazuje powierzchnię właściwą jedynie rzędu od kilkunastu do ok. 250 m²/g ^[74]. Należy podkreślić, że uzyskanie materiału o wysokiej powierzchni właściwej wymaga zastosowanie dodatkowego etapu, jakim jest proces aktywacji, któremu nieodłącznie towarzyszy dodatkowy, często bardzo znaczny ubytek masy. Taka droga otrzymywania jest, zatem obciążona bardzo niską całkowitą wydajnością produktu, wynoszącą kilka procent ^[75], co w porównaniu z węglami aktywnymi otrzymywanymi z surowców konwencjonalnych jest bardzo niekorzystne i znacznie wpływa na obniżenie opłacalności produkcji. Ze względu na bardzo niską wydajność

produktu, prowadzi się badania w kierunku opracowania alternatywnych sposobów otrzymywania adsorbentów węglowych z PET. Badania te mają na uwadze, zarówno warunki prowadzenia procesu (temperatura i czas karbonizacji), rodzaj stosowanego aktywatora oraz właściwości otrzymanego węgla (powierzchnia właściwa, rozmiar porów).

Najczęściej proponowanym sposobem wytwarzania węgla aktywnego z PET jest dwustopniowy proces obejmujący pirolizę rozdrobionego prekursora w strumieniu gazu inertnego, a następnie aktywację w strumieniu dwutlenku węgla lub pary wodnej ^[65, 76, 77]. Z badań nad wpływem warunków procesu na rozwój struktury porowatej materiałów węglowych otrzymanych z PET, aktywowanego CO₂, wynika, że zarówno temperatura jak i czas trwania aktywacji ma znamieny wpływ na rozwój porowatości otrzymanych materiałów węglowych. Stosunkowo niewielki wzrost czasu aktywacji (z 4 do 5 godzin) w temperaturze 940 °C, zwiększa znacząco powierzchnię właściwą i objętość mikroporów ^[76]. Ponadto, zwiększenie stopnia wypału prowadzi do wyraźnego wzrostu powierzchni właściwej (ponad 2400 m²/g) oraz udziału mikroporów i mezoporów w otrzymanych materiałach węglowych ^[78].

Do otrzymywania węgla aktywnego z PET zastosowano również aktywację chemiczną z użyciem H₂SO₄ ^[79], Ca(NO₃)₂·4H₂O ^[77], z późniejszym użyciem gazowego aktywatora. Badania nad procesami aktywacji chemicznej miały na celu zmniejszenie strat masy prekursora (wzrost wydajności węglowej) oraz rozwinięcie struktury mezoporowatej materiałów węglowych. Jednakże stosowane procedury były niekiedy dość złożone. H. Tamon i in. ^[77] zbadali wpływ czasu oraz rodzaju aktywacji na powierzchnię i porowatość węgla aktywnego otrzymanego z PET. Porównano dwie metody otrzymywania węgla aktywnego: dwustopniowy proces obejmujący pirolizę rozdrobionego PET w strumieniu gazu inertnego, a następnie aktywację w strumieniu pary wodnej oraz proces obejmujący aktywację chemiczną związkami wapnia, i końcową aktywację parą wodną, poprzedzoną kwaśnym myciem (HCl) otrzymanego produktu. Materiały poddane wstępnej obróbce charakteryzowały się znacznie większą zawartością mezoporów, podobnie jak w przypadku zastosowania H₂SO₄, jako czynnika aktywującego.

W celu zmniejszenia ubytku masy karbonizatu otrzymanego z PET, prekursor węgla poddano modyfikacji FeCl₃ ^[80, 81]. Obecność chlorku żelaza (III) znacząco zwiększyła wydajność, która wyniosła blisko 50% (w porównaniu z 20% wydajnością w przypadku PET niemodyfikowanego). Zastosowanie roztworu FeCl₃ wiąże się z obecnością

związanego chloru w karbonizacie. Modyfikację PET przeprowadzono także za pomocą innych soli – szczawianu i siarczanu żelaza. PET występnie gotowany w roztworze szczawianu żelaza wykazał większą podatność na zwęglanie w porównaniu z materiałem obrabianym w FeCl_3 czy FeSO_4 . Ogólnie, wprowadzenie do polimeru soli żelaza wpłynęło korzystnie na przebieg procesu zwęglania, czyli spowodowało zwiększenie wydajności procesu. Zastosowanie szczawianu żelaza (III) pozwala na eliminację z gazów odlotowych HCl i tlenku siarki pojawiającej się w przypadku użycia FeCl_3 i FeSO_4 .

Ciekawą propozycją przetwarzania polimeru na węgiel aktywny, jest depolimeryzacja PET poprzez działanie wodorotlenkami metali alkalicznych (KOH lub NaOH) i następnie karbonizacja stałej pozostałości złożonej z tereftalanu metalu alkalicznego z domieszką odpowiedniego wodorotlenku ^[82, 83]. Proces termiczny prowadzony w temperaturze $650\text{ }^\circ\text{C}$ lub $800\text{ }^\circ\text{C}$ w strumieniu azotu, prowadzi do uzyskania węgla aktywnych. W przypadku zastosowania KOH i wyższej z tych temperatur, węgle wykazywały powierzchnie właściwe powyżej $1000\text{ m}^2/\text{g}$, czyli odpowiadające handlowym adsorbentom węglowym. Wspomniany proces umożliwia połączenie procesu karbonizacji i aktywacji w jeden etap, co skutkuje wzrostem wydajności węglowej i hamuje wydzielanie się lotnych związków. W porównaniu z metodą karbonizacji PET i aktywacją CO_2 jest to zaletą. Materiały otrzymane tą metodą wykazują wysoką pojemność adsorpcyjną oraz stosunkowo jednorodne i wąskie mikropory.

W ostatnich latach wiele uwagi poświęca się zastosowaniu różnych związków magnezu, do otrzymywania porowatych materiałów węglowych z polimerów. Szczegółowo opisana metoda (rozdział 1.3), z zastosowaniem mieszaniny syntetycznego prekursora węgla z związkami magnezu, pozwala otrzymać w jednoetapowym procesie materiały węglowe o dużej powierzchni właściwej ($1000 - 2000\text{ m}^2/\text{g}$), z dobrze rozwiniętym systemem porów ^[61]. Oprócz zbadania wpływu budowy użytego związku magnezu oraz jego udziału wagowego w mieszaninie wyjściowej na rozwój struktury porowatej materiałów węglowych, autorzy przeprowadzili badania nad wpływem sposobu przygotowania materiału wyjściowego na strukturę materiału węglowego ^[62]. Mieszaninę wyjściową przygotowano w dwojaki sposób, tj. w postaci proszku lub roztworu, z którego następnie odparowano rozpuszczalnik. Otrzymany materiał karbonizowano w $900\text{ }^\circ\text{C}$, w atmosferze gazu obojętnego. Następnie otrzymany karbonizat poddano kwaśnemu myciu (kwas

siarkowy), w celu odmycia stałej pozostałości w postaci tlenku magnezu. Sposób przygotowania mieszaniny wyjściowej wpłynął znacząco na porowatość otrzymanych węgli aktywnych. Przy zastosowaniu materiału wyjściowego w postaci proszkowej, uzyskano materiały o charakterze mikroporowatym. Natomiast, w przypadku mieszaniny wyjściowej w postaci roztworu uzyskane węgle miały strukturę porowatą o większym udziale mezoporów. Na podstawie dokonanego przeglądu literatury można stwierdzić, że wartym rozwinięcia jest opracowanie jednoetapowej metody otrzymywania materiałów węglowych z polimerów, łączącego w sobie proces karbonizacji i aktywacji fizycznej. Przetwarzanie PET w węgle aktywne daje podwójną korzyść z punktu widzenia ochrony środowiska: może być sposobem usunięcia uciążliwego odpadu, a uzyskany produkt może znaleźć zastosowanie w procesach oczyszczania wody i powietrza. Jak wynika z szeregu przedstawionych powyżej publikacji, poprzez odpowiedni dobór warunków procesu oraz rodzaju materiału ceramicznego, można wpływać na strukturę porowatą otrzymanych materiałów węglowych. Kontrolowana zawartość mikro- i mezoporów w strukturze materiału węglowego umożliwia selektywną adsorpcję zanieczyszczeń, zarówno z fazy ciekłej jak i gazowej.

1.7 Węgle aktywne w selektywnej adsorpcji zanieczyszczeń wody

Szybki rozwój przemysłu prowadzi do wzrostu poziomu zanieczyszczenia wód. Ścieki pochodzące z aglomeracji miejskich, zwiększające się zużycie środków powierzchniowo czynnych, nawozów sztucznych, rozkład materii organicznej w dużej mierze przyczyniają się do wprowadzenia znacznych ilości różnorodnych zanieczyszczeń do wód powierzchniowych. W procesach oczyszczania ścieków stosuje się szereg fizycznych, biologicznych i chemicznych metod, jak np. filtracja, koagulacja, utlenianie, wymiana jonowa, procesy membranowe czy adsorpcja^[84]. Proces adsorpcji z wykorzystaniem węgla aktywnych stanowi zazwyczaj jeden z ostatnich etapów cyklu oczyszczania, gdzie różnorodność zanieczyszczeń obecnych w wodzie, w niskich stężeniach, powoduje, że inne metody mogą nie przynieść oczekiwanych efektów. Adsorpcja na węglu aktywnym jest technologią o szerokim spektrum zastosowań, tj. w procesach usuwania przede wszystkim organicznych, ale także nieorganicznych zanieczyszczeń wody^[14]. Zdolności adsorpcyjne materiałów węglowych w procesach usuwania zanieczyszczeń z fazy ciekłej, determinują takie czynniki jak:

- struktura porowata adsorbentu, w tym rozkład objętości i rozmiaru porów oraz powierzchnia właściwa ^[85];
- natura fizykochemiczna powierzchni materiału (obecność grup funkcyjnych ^[86], oddziaływania elektrostatyczne ^[87], hydrofobowość ^[88], zawartość popiołu ^[85]);
- masa cząsteczkowa, budowa, właściwości chemiczne adsorbentu ^[89];
- parametry uzdatnianej wody (pH, stężenia jonów w roztworze ^[90], zawartość tlenu ^[91]).

Zastosowanie węgla aktywnych w procesach oczyszczania wody jest tematem licznych badań ^[92, 93, 94]. Przykładem, może być usuwanie jonów metali ze ścieków i wody pitnej. M. O. Corapcioglu i C. P. Huang ^[95] stwierdzili, że na efektywność sorpcji względem takich jonów metali jak Cu (II), Pb (II), Ni (II) i Zn (II) ma wpływ rodzaj zastosowanego węgla, pH roztworu oraz ładunek powierzchniowy węgla. V. C. Srivastava i in. ^[96] określili maksimum sorpcji jonów metali Cd (II), Ni (II) i Zn (II) przy wartości pH 6, z wykorzystaniem komercyjnego węgla aktywnego, otrzymanego z orzecha kokosowego. Ponadto, obecność tlenowych grup funkcyjnych powoduje, że powierzchnia węgla staje się polarna, co sprzyja wymianie jonowej i przyczynia się do efektywnej sorpcji różnych jonów metali ^[14]. M. Kobya i in. ^[97] zbadali usuwanie jonów metali w zakresie pH 1 – 6, przez adsorpcję na węglach aktywnych otrzymanych z pestek moreli, aktywowanych kwasem siarkowym. Uzyskano ponad 99% skuteczność usuwania jonów Cr (VI), Cd (II) oraz Pb (II). W przypadku adsorpcji jonów Cr (VI) badacze zauważyli wyraźny wzrost adsorpcji w miarę obniżania pH. Przypisali to redukcji Cr (VI) do Cr (III) ^[98]. Usuwanie jonów Ni²⁺, Co²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺ oraz Cu²⁺ było maksymalne przy pH 3 – 6. Natomiast przy niższych wartościach pH zdolność adsorpcyjna materiałów była wyraźnie niższe. Rezultaty te zostały wyjaśnione w oparciu o zmiany ładunku powierzchni węgla, ze zmianą pH roztworu. Przy niskim pH powierzchnia węgla miała ładunek dodatni i tym samym zachodziły elektrostatyczne oddziaływania odpychania między kationami i dodatnio naładowaną powierzchnią ^[99].

Obecność różnych związków organicznych w wodzie (fenol, pestycydy, węglowodory aromatyczne czy barwniki), niesie za sobą poważne zagrożenie dla środowiska naturalnego. Fenol i jego pochodne stanowią grupę zanieczyszczeń, które są obecne w ściekach pochodzących z przemysłu chemicznego, petrochemicznego, farmaceutycznego, produkcji farb, barwników czy tworzyw sztucznych ^[100]. Mechanizmy adsorpcji fenoli na węglach aktywnych były i są tematem obszernych

badan^[101, 102, 103]. Stwierdzono, że zdolność adsorpcyjna węgla względem fenolu, silnie zależy od pola powierzchni adsorbentu i jego struktury mikroporowatej [literatura wyżej]. Adsorpcja fenolu najbardziej skutecznie zachodzi w mikroporach, o wymiarach zbliżonych do wielkości adsorbowanej cząsteczki. Powodem tego są najsilniejsze oddziaływania między adsorbentem a powierzchnią ścianek porów^[104]. Istotny wpływ na adsorpcję związków fenoli ma również pH roztworu. Jak wynika z badań przytoczonych przez innych autorów^[105, 106], adsorpcja fenolu zachodzi najefektywniej w środowisku kwaśnym. W środowisku zasadowym fenole ulegają dysocjacji, tworząc ujemnie naładowane jony fenolanowe, natomiast tlenowe grupy funkcyjne zawarte na powierzchni adsorbentu są częściowo zjonizowane, nadając powierzchni ujemny ładunek. Powoduje to elektrostatyczne odpychanie między powierzchnią węgla aktywnego, a jonami fenolanowymi, co w konsekwencji zmniejsza adsorpcję fenoli^[14]. Z badań nad wpływem powierzchniowych grup tlenowych na adsorpcję fenolu z roztworów wodnych, z użyciem węgla aktywnych utlenionych nadsiarczanem amonu^[107]. Utlenienie węgla powoduje zmniejszenie adsorpcji fenolu. Ma to związek, z obecnością na powierzchni materiału kwasowych grup powierzchniowych. Podobne obserwacje opisał R. C. Bansal i in.^[108], badając adsorpcja na węglach aktywnych utlenionych kwasem azotowym (V), nadtlenodisiarczanem (VI) amonu i nadtlenkiem wodoru. Maksymalne obniżenie adsorpcji fenolu obserwowano w przypadku utlenienia węgla kwasem azotowym (V), który tworzył na powierzchni adsorbentu największe ilości kwasowych grup powierzchniowych. W celu określenia rodzaju powierzchniowych grup tlenowych, mających wpływ na adsorpcję fenolu, materiały węglowe poddawano odgazowaniu w narastającej temperaturze od 400 °C do 950 °C. Adsorpcja fenolu wzrastała w miarę wzrostu temperatury odgazowania i osiągnęła maksimum dla węgla ogrzewanych w 650 °C. W trakcie ogrzewania materiału węglowego następuje rozkład grup tlenowych, z wydzieleniem CO₂ (w temperaturze 350 °C – 750 °C) lub CO (w temperaturze 500 °C – 900 °C). Grupy rozkładające się z wydzieleniem CO₂ (karboksylowe lub laktonowe), nadawały powierzchni węgla polarny i hydrofilowy charakter, a tym samym przyczyniały się do hamowania adsorpcji fenolu. Powierzchniowe grupy tlenowe, rozkładające się z wydzieleniem CO (chinonowe) zwiększały powinowactwo powierzchni węgla do fenolu, poprzez nadanie charakteru hydrofobowego. J. L. Figueiredo i in.^[109] zbadali zdolność adsorpcyjną aktywnych włókien węglowych (ACF, ang. Activated Carbon Fiber) względem fenolu. Materiały te były otrzymane przez aktywację CO₂ lub H₂O. Zauważono silną zależność

między strukturą mikroporowatą materiałów, a ilością zaadsorbowanego fenolu. Ponadto, adsorpcja fenolu była znacząco wyższa na materiałach aktywowanych CO₂. Zaobserwowano, że adsorpcja obejmowała zarówno sorpcję fizyczną jak i chemiczną. Zbadano zależność pomiędzy zawartością tlenowych grup funkcyjnych, a ilością fizycznie i chemicznie adsorbowanego fenolu na powierzchni materiału węglowego. Stwierdzono, że ze zwiększeniem ilości tlenowych grup funkcyjnych na powierzchni ACF, chemisorpcja fenolu malała. Zauważono, że chemisorpcja fenolu jest ograniczona do miejsc wolnych od tlenu, zlokalizowanych przede wszystkim na krawędziach warstw grafitowych, a fizysorpcja zachodzi na całej powierzchni adsorbentu.

Jednym z głównych problemów w procesie oczyszczania ścieków oprócz wyżej omawianego zanieczyszczenia są związki powszechnie wykorzystywane w przemyśle włókienniczym, farbiarskim, jak i papierniczym. Barwniki obecne w ściekach mogą wykazywać działanie mutagenne i kancerogenne, gdyż w warunkach redukcyjnych mogą uwalniać się szkodliwe aminy aromatyczne^[110]. Ścieki barwne zakłócają równowagę biologiczną wód, hamują procesy rozkładu biochemicznego poprzez wiązanie tlenu rozpuszczonego w wodzie. Ponadto, w znacznym stopniu ograniczają przenikanie światła, wpływając na osłabienie procesów asymilacji roślin^[14]. Adsorpcja barwników na węglu aktywnym została zbadana pod wieloma aspektami. Badano m.in. wpływ charakteru powierzchni węgla (struktury porowatej oraz polarności), pH roztworu czy rodzaju zastosowanego barwnika (kationowy, anionowy)^[111]. Stwierdzono istotny wpływ wartości pH roztworu w procesie adsorpcji barwników. J. J. M. Órfão i in.^[112] badający adsorpcję czerwieni reaktywnej 241 na węglach aktywnych, wyjaśnili zależność ładunku powierzchni węgla od pH roztworu. Stwierdzono, że to potencjał zeta powierzchni węgla określa jego zdolność adsorpcyjną. Wykazano dla wartości pH roztworu barwnika wyższych od potencjału zeta ładunku zerowego ($pH > pH_{PZC}$), elektrostatyczne odpychanie pomiędzy anionowym barwnikiem i ujemnie naładowaną powierzchnią węgla zmniejsza adsorpcję barwnika. W przypadku barwników kationowych jak np. błękitu metylenowego^[113], w miarę podwyższania pH roztworu powierzchnia węgla przyjmuje ładunek ujemny, co w rezultacie prowadzi do większej adsorpcji kationowych cząsteczek barwnika.

Niemniej ważną rolę w adsorpcji zanieczyszczeń z roztworów wodnych odgrywa rozkład i wielkość porów adsorbentów węglowych. H. Tamai i in.^[114] zbadali zdolność adsorpcyjną mezoporowatych (Y-ACF) i mikroporowatych (A-20) włókien węglowych względem kwasowych, obojętnych oraz zasadowych barwników. Barwniki o małych

rozmiarach cząsteczki były adsorbowane w znacznych ilościach na obu rodzajach materiałów. W porównaniu z materiałem mikroporowatym, adsorpcja barwników zasadowych, o stosunkowo dużych rozmiarach cząsteczek, była wyraźnie większa na mezoporowatym Y-ACF. Ponadto, zdolność adsorpcyjna węgla aktywnego względem barwników zasadowych malała wraz ze wzrostem pH, w miarę jak rozmiary cząsteczek barwnika rosły i układały wg. następującego porządku Direct Yellow 50 (2,39 nm) > Direct Black 19 (30,4 nm) > Direct Yellow 11 (31,2 nm). Wysoką zdolność adsorpcyjną węgla względem barwników zasadowych przypisano przyciąganiu elektrostatycznemu między powierzchnią materiału, a cząsteczkami barwnika oraz dyfuzją molekuł barwnika do struktury porowatej materiału. E. Lorence – Grabowska i G. Gryglewicz^[115] potwierdziły, że struktura materiału węglowego jest kluczowym czynnikiem odgrywającym rolę w adsorpcji barwników. Zaobserwowano, że adsorpcja barwnika o dużych cząsteczkach jak czerwieni congo rosła wraz ze wzrostem objętości mezoporów. Również adsorpcja naturalnych związków organicznych jak kwasy humusowe^[116] zależy silnie od struktury porowatej węgla. Wykazano, że węgle z dobrze rozwiniętym systemem mezoporów charakteryzują się wysoką zdolnością adsorpcyjną względem naturalnej materii organicznej^[117], charakteryzującej się obecnością struktur o dużych masach cząsteczkowych.

Przytoczone powyżej informacje wskazują, że mechanizm adsorpcji związków organicznych z roztworów wodnych na materiałach węglowych był różnie interpretowany. Różnicom w ilości zaadsorbowanych zanieczyszczeń zostały przypisane różne wielkości takie jak wpływ pH, obecność powierzchniowych grup funkcyjnych czy oddziaływania elektrostatyczne. Niemniej istotny wpływ na proces adsorpcji miał charakter adsorbentu, a w szczególności struktura porowata (rozkład objętości porów wg. ich szerokości, całkowita objętość porów). W doborze węgla aktywnego do specyficznego procesu adsorpcji należy także zwrócić uwagę na rozmiar cząsteczek adsorbentu. W przypadku zastosowania materiału węglowego o dominującym charakterze mikroporowatym część porów może być niedostępna dla cząsteczek adsorbentu, o dużych rozmiarach. Dlatego ważne jest opracowanie metody otrzymywania adsorbentów z możliwością łatwej kontroli zawartości mikroporów i mezoporów, co z pewnością będzie miało znaczący wpływ na selektywną adsorpcję zanieczyszczeń o szerokim zakresie mas cząsteczkowych.

Część doświadczalna

2. Cel i zakres pracy

Celem pracy było otrzymanie porowatych materiałów węglowych w jednoetapowym procesie, polegającym na karbonizacji prekursora węgla w postaci poli(tereftalanu etylenu) (PET) z dodatkiem związku nieorganicznego, z pominięciem klasycznego etapu aktywacji fizycznej. W tym celu należało użyć związku nieorganicznego, ulegającego rozkładowi termicznemu z wydzieleniem produktów gazowych będących typowymi czynnikami aktywującymi stosowanymi w procesie aktywacji fizycznej (CO_2 , para wodna), a przy tym powodującego tworzenie się struktury porowatej węgla.

Odpowiedni dobór jakościowy i ilościowy reagentów może być sposobem wpływania na strukturę porowatą otrzymywanych adsorbentów. Jest to bardzo ważne z punktu widzenia otrzymywania adsorbentu o określonych, powtarzalnych właściwościach. Oprócz tego, z racji narastających problemów związanych z zanieczyszczeniem środowiska naturalnego, otrzymanie materiałów służących ochronie środowiska z surowców będących zanieczyszczeniem jak np. odpadowy PET, jest bardzo ważnym aspektem. Opracowanie metody, która pozwalałaby na kontrolę zawartości mikroporów i mezoporów w węglach aktywnych jest ważna ze względu na wykorzystanie adsorbentów do selektywnej adsorpcji zanieczyszczeń o szerokim zakresie mas cząsteczkowych. Dlatego też dodatkowym celem było wyjaśnienie wpływu produktów rozkładu użytych związków magnezu (stałego – tlenek magnezu i gazowych – $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$) na rozwój porowatości oraz mechanizmu tworzenia porów w badanych materiałach węglowych. Kolejnym celem pracy badawczej było badanie wpływu wybranych związków magnezu stosowanych w mieszaninie z PET na wydajność tworzenia węgla aktywnego.

3. Charakterystyka stosowanych materiałów

3.1 Komercyjny węgiel aktywny CWZ-35

Materiałem porównawczym był handlowy pylisty węgiel aktywny o symbolu CWZ-35, otrzymany metodą parowo-gazowej aktywacji węgla drzewnego, krajowej firmy Gryfskand Sp. z o.o..

3.2 Prekursor węgla - poli(tereftalan etylenu) (PET)

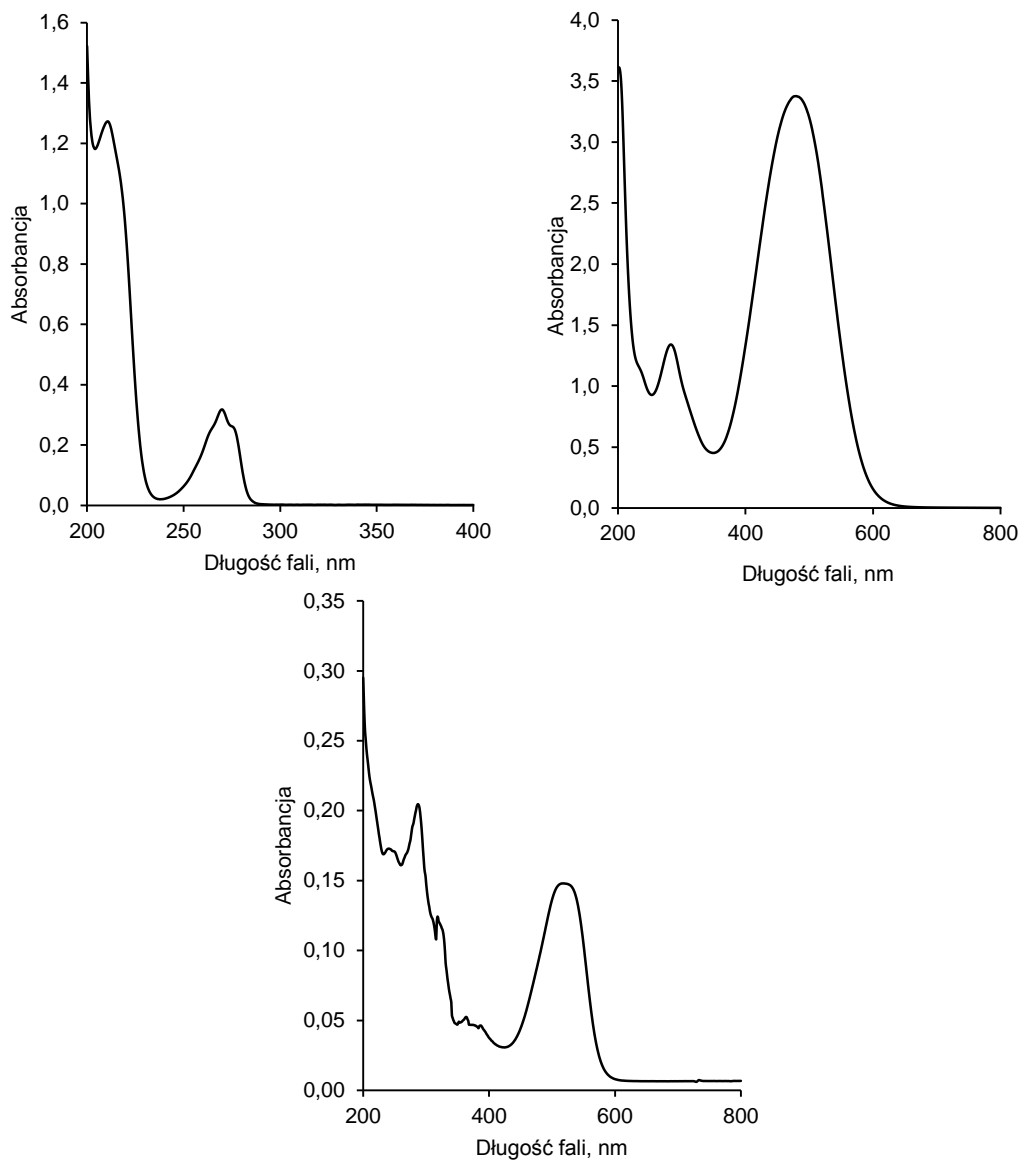
Surowcem wyjściowym w procesie otrzymywania materiałów węglowych był granulata poli(tereftalanu etylenu), zakupiony od firmy Elana S.A., Toruń.

3.3 Związki magnezu

W Tabeli 3 zestawiono związki magnezu użyte w mieszaninie wyjściowej z poli(tereftalanem etylenu).

3.4 Modelowe zanieczyszczenia organiczne

W Tabeli 4 zestawiono modelowe zanieczyszczenia organiczne, wykorzystane, jako adsorbaty, podczas badania właściwości sorpcyjnych otrzymanych materiałów węglowych. Na Rysunku 4 przedstawiono widma absorpcyjne UV-Vis zastosowanych adsorbatów. Posłużyły one do wyznaczenia analitycznych długości fali, przy których prowadzono pomiary spektrofotometryczne.



Rysunek 4. Widmo absorpcyjne UV-Vis: a) fenolu, b) czerwieni anilinowej (BR 18), c) czerwieni reaktywnej (RR 198)

Tabela 3. Zastosowane związki magnezu

Związek magnezu	Producent	Wzór sumaryczny	Numer CAS	Masa molowa [g/mol]
Lekki zasadowy węglan magnezu (BMC) (cz.d.a.)	POCH S.A.	$3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	12125-28-9	365,24
Wodorotlenek magnezu (cz.d.a.)	Fluka	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	1309-42-8	58,32
Tlenek magnezu (cz.d.a.)	Chempur	MgO	1309-48-4	40,30

Tabela 4. Modelowe zanieczyszczenia organiczne

Adsorbat	Producent	Wzór sumaryczny	Numer CAS	Masa molowa [g/mol]	λ_{max} (nm)
Czerwień reaktywna 198 (RR198)	Boruta-Kolor Sp. z o. o.	$\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{ClN}_7\text{Na}_4\text{O}_{15}\text{S}_5$	145017-98-7	968,21	516
Czerwień anilinowa 18 (BR18)	Boruta-Kolor Sp. z o.o.	$\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{ClN}_5\text{O}_2$	14097-03-1	390,89	480
Fenol	Sigma-Aldrich	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$	8002-07-1	94,11	270

4. Preparatyka węgla aktywnych

4.1. Przygotowanie mieszaniny związku nieorganicznego z PET

Porcję granulatu PET umieszczono w komorze mielącej młynka analitycznego A11 Basic, firmy IKA w ERKE GmbH. Następnie do komory wiano ok. 50 cm³ ciekłego azotu. Po odparowaniu czynnika chłodzącego, granulaty zmielono mechanicznie do postaci proszku. Rozdrobniony PET zmieszano z wybranymi związkami magnezu w trzech proporcjach masowych (Tabela 5).

Tabela 5. Jakościowy i ilościowy skład mieszanin wyjściowych stosowanych w badaniach

Związek magnezu/PET	Udział wagowy [% wag.]
	30/70
3MgCO ₃ ·Mg(OH) ₂ ·3H ₂ O/PET	50/50
	70/30
	30/70
Mg(OH) ₂ /PET	50/50
	70/30
	30/70
MgO/PET	50/50
	70/30

W celu uzyskania homogenicznego składu, każdą z mieszanin ogrzano do temperatury 265 °C (temperatura topnienia PET) ^[118] z prędkością grzania 5 °C/min w piecu rurowym Naberthern R40/250/12-C40 w atmosferze gazu inertnego (argon, czystość 99,999%, 25 cm³/min), a następnie utrzymywano w tej temperaturze przez 1 godzinę. Otrzymaną mieszaninę schłodzono i ponownie zmielono. Powyższą procedurę powtórzono dwukrotnie.

4.2. Karbonizacja mieszanin związków magnezu/PET

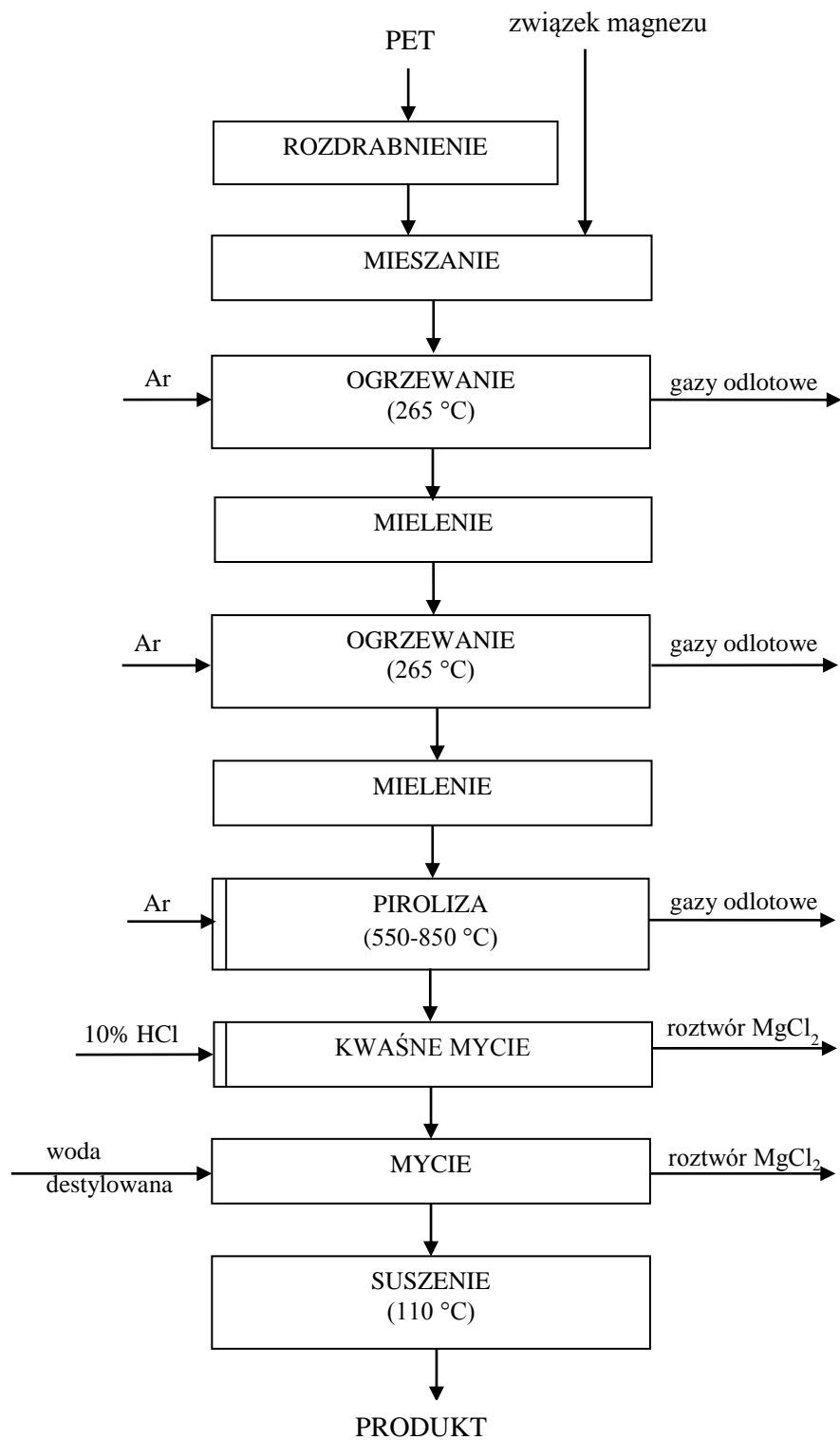
Karbonizację surowej mieszaniny (związek magnezu/PET) otrzymanej według procedury 4.1, przeprowadzono w piecu rurowym Naberthern R40/250/12-C40 w atmosferze gazu inertnego (Ar, 25cm³/min). Naważkę każdej z mieszanin (ok. 6 g)

umieszczano w grafitowej łódce, w prowadzono do centralnej części rury kwarcowej pieca (strefa stałej temperatury) i ogrzewano do temperatury 550 °C lub 700 °C lub 850 °C (10 °C/min). Próbkę utrzymywano w docelowej temperaturze przez 1 godzinę. Następnie układ chłodzono do temperatury pokojowej.

4.3 Wydzielanie materiałów węglowych z otrzymanych karbonizatów

W celu uzyskania materiału węglowego niezawierającego pozostałości nieorganicznej, powstającej w trakcie procesu karbonizacji, otrzymany materiał hybrydowy przemywano roztworem mocnego kwasu. Porcje uzyskanych karbonizatów zalewano roztworem 10% kwasu solnego (0,1 dm³). Uzyskaną zawiesinę poddano ciągłemu mieszaniu przez 24 godziny. Następnie powstałą zawiesinę przemyto kilkakrotnie wodą destylowaną, aż do uzyskania stałego odczynu (pH ~6). W końcowym etapie zawiesinę poddano filtracji pod zmniejszonym ciśnieniem, w celu wyodrębnienia materiału węglowego, który następnie wysuszono w temperaturze 110 °C przez 12 godzin w atmosferze powietrza.

Procedurę otrzymywania docelowych materiałów węglowych przedstawiono na Rysunku 5.



Rysunek 5. Schemat otrzymywania materiału węglowego

5. Metody analityczne

5.1 Analiza termogravimetryczna (TG)

Wyznaczenie krzywych termogravimetrycznych PET, stosowanych związków nieorganicznych oraz ich mieszanin, przeprowadzono przy pomocy termogravimetru STA 449 C TGA firmy Netzsch, Niemcy, w atmosferze argonu ($25 \text{ cm}^3/\text{min}$). Badania termogravimetryczne polegały na rejestracji zmian masy podczas ogrzewania próbki (ok. 10 mg) do temperatury $850 \text{ }^\circ\text{C}$ ($10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$). Próbkę utrzymywano w końcowej temperaturze przez 1 godzinę. W celu określenia ilości pozostałości nieorganicznej (MgO) w otrzymanym materiale węglowym po procesie pirolizy, przeprowadzono dodatkowo analizę termogravimetryczną w atmosferze powietrza ($25 \text{ cm}^3/\text{min}$), przy wykorzystaniu analogicznego programu temperaturowego. Na podstawie różnicy mas otrzymanej po procesie analizy termogravimetrycznej w atmosferze argonu i powietrza oszacowano zawartość węgla w otrzymanych materiałach.

5.2 Dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego (XRD)

Skład fazowy otrzymanych materiałów węglowych określono za pomocą dyfraktometru rentgenowskiego X'Pert PRO (Philips, Holandia) z użyciem promieniowania $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=1,54056 \text{ \AA}$). W oparciu o uzyskane dyfraktogramy wyznaczono także średnią wielkość krystalitów MgO zgodnie z równaniem Scherrera (Równanie 1).

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

gdzie: D – średnia wielkość krystalitów MgO [nm];

K – stała Scherrera ($K = 0,9$);

λ – długość fali padającego promieniowania [\AA];

θ – połowa kąta ugięcia [rad];

β – szerokość refleksu w połowie jego wysokości [$^\circ$].

Uzyskane wyniki uwzględniały wyznaczoną doświadczalnie poprawkę aparaturową.

5.3 Pomiar izoterm adsorpcji/desorpcji azotu w 77 K

Parametry struktury porowatej otrzymanych materiałów węglowych określono na podstawie pomiarów izoterm adsorpcji/desorpcji azotu w 77 K na analizatorze Quadrasorb SI (Quantachrome, USA) w przedziale ciśnień względnych od ok. 10^{-3} do 0,99, wykorzystując azot o czystości 99,998%. Przed pomiarem izoterm, próbki odgazowano pod próżnią w temperaturze 290 °C, w ciągu 24 godzin. Z uzyskanych izoterm adsorpcji/desorpcji azotu wyznaczono następujące parametry struktury porowatej węgla aktywnych:

- S_{BET} – powierzchnia właściwa obliczona z równania Braunauera-Emmeta-Tellera (BET) ^[119], wykorzystując część adsorpcyjną izoterm z przedziału ciśnień względnych od 0,05 do 0,50;
- wartości całkowitej powierzchni właściwej (S_{total}) oraz powierzchni mikroporów (S_{micro}) i mezoporów (S_{ext}) obliczono stosując metodę α_s ^[120] gdzie α_s jest standardową adsorpcją względną, zdefiniowaną jako stosunek wartości adsorpcji przy danym ciśnieniu względnym do wartości adsorpcji przy ciśnieniu względnym równym 0,4 dla adsorbentu odniesienia;
- V_{microDR} – objętość mikroporów obliczona według równania Dubinnina-Raduszkiewicza ^[121];
- $V_{\text{tot } 0,95}$ – całkowita objętość porów wyznaczona bezpośrednio na podstawie izoterm adsorpcji przy ciśnieniu względnym $p/p_0 = 0,95$;
- objętość mezoporów – jako różnicę $V_{\text{tot } 0,95}$ i V_{microDR} ;
- funkcję rozkładu objętości porów obliczono wykorzystując metodę Barretta-Joynera-Halendy (BJH) w oparciu o równanie Kelvina ^[122].

5.4 Termoprogramowalna desorpcja (TPD)

Pomiar TPD został przeprowadzony za pomocą spektrometru desorpcji termicznej (TDS 1200, ESCO Ltd., Japonia) wyposażonego w spektrometr masowy. Próbkę poddano ogrzewaniu od temperatury pokojowej do 1000 °C (60 °C/min) pod ciśnieniem

$\sim 10^{-7}$ Pa. Pomiar TPD został przeprowadzony dla materiałów węglowych otrzymanych z mieszanin wyjściowych uprzednio ogrzanych do temperatury 700 °C, w atmosferze gazu obojętnego. Podczas pomiaru TPD monitorowano wydzielanie się czterech gazów z badanej próbki: H₂, H₂O, CO i CO₂.

5.5 Rentgenowska spektroskopia fotoelektronów (XPS)

Skład jakościowy oraz ilościowy powierzchni badanych materiałów badany był za pomocą spektroskopii fotoelektronów (X-ray Photoelectron Spectroscopy – XPS). Badania zostały wykonane w systemie próżniowym firmy Prevac. W całym systemie poziom próżni utrzymywany był na poziomie 10^{-10} bar. Komora analizy wyposażona jest w hemisferyczny spektrometr elektronowy firmy Scienta, model SES 2002, pozwalający na analizę widma elektronów w zakresie energii 0,1 eV – 1500 eV, z rozdzielczością 0,9 eV. Emisję fotoelektronów wzbudzano za pomocą achromatycznej, dwuanodowej lampy rentgenowskiej, wyposażonej w anody: glinową oraz magnezową. Energia promieniowania wzbudzającego dla anody glinowej wynosi 1486,6 eV, natomiast dla anody magnezowej – 1253,6 eV.

Otrzymywane widma rozkładu elektronów wyemitowanych z powierzchni rejestrowane były w postaci cyfrowej, a następnie analizowane przy pomocy oprogramowania CasaXPS. Typowa procedura obróbki widma szczegółowego obejmowała: odejmowanie tła oraz procedurę dopasowania linii modelowych do wyników eksperymentalnych. Identyfikacja stanów chemicznych odpowiadających położeniom odpowiednich linii spektralnych opierała się na informacjach zawartych w literaturze przedmiotu oraz w katalogu widm XPS [123].

5.6 Spektrofotometria w zakresie nadfioletu i promieniowania widzialnego (UV-Vis)

Analizę ilościową badanych roztworów wodnych wybranych zanieczyszczeń organicznych wykonano metodą spektrofotometrii UV-Vis, opartej na pomiarze absorbancji A_λ badanego roztworu, przy analitycznej długości fali. Analizę przeprowadzono za pomocą spektrofotometru Jasco V-630, Japonia.

5.6.1 Pomiar adsorpcji zanieczyszczeń organicznych z roztworów wodnych na otrzymanych węglach aktywnych

W kolbach Erlenmayera umieszczono naważki adsorbentu (0 – 50 mg), do których dodano 100 cm³ wodnego roztworu fenolu (100 mg/dm³) lub BR 18 (70 mg/dm³), lub RR 198 (30 mg/dm³). Proces adsorpcji prowadzony był przez 4 h, w temperaturze 30 °C w łaźni wodnej z wytrząsaniem. Stężenia poszczególnych filtratów po procesie adsorpcji na węglach aktywnych wyznaczone zostały spektrofotometrycznie w oparciu o równania krzywych wzorcowych wykreślonych dla poszczególnych adsorbatów (Tabela 6).

Tabela 6. Równania krzywych kalibracji wyznaczonych dla poszczególnych adsorbatów

Adsorbat	Równanie krzywej kalibracji	Współczynnik dopasowania R ²	Stężenie zanieczyszczenia w roztworze wodnym
Fenol	$Abs = 0,0151 \cdot C_t$	1,0000	$C_t = Abs/0,0151$
BR 18	$Abs = 0,0463 \cdot C_t$	0,9995	$C_t = Abs/0,0463$
RR 198	$Abs = 0,0142 \cdot C_t$	0,9999	$C_t = Abs/0,0142$

6. Wyniki i dyskusja

6.1. Wyznaczenie warunków karbonizacji wyjściowej mieszaniny

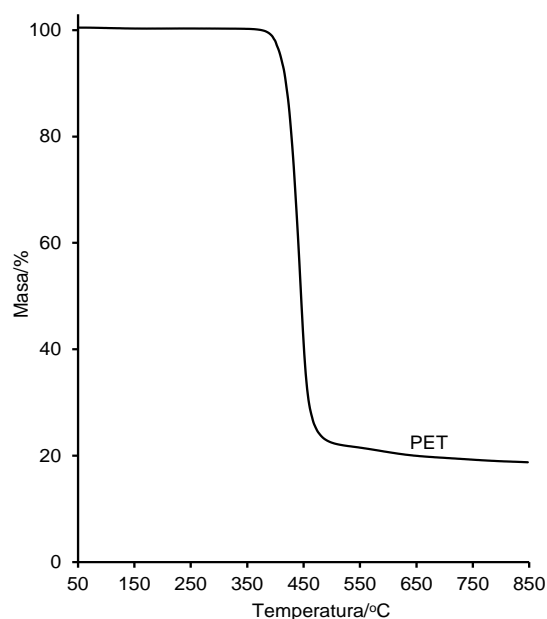
W celu określenia warunków obróbki termicznej surowych mieszanin (związek magnezu/PET), wykonano szereg analiz termogravimetrycznych, zarówno poszczególnych związków magnezu jak i ich mieszanin z PET (Tabela 7). Analizy TG przeprowadzono w atmosferze argonu, w 850 °C. Czas ogrzewania w temperaturze docelowej wynosił 1 godzinę.

Tabela 7. Wykaz materiałów poddanych analizie termogravimetrycznej

Material	Skład mieszaniny [% wag. zw. Mg/ % wag. PET]
PET	0/100
3MgCO ₃ ·Mg(OH) ₂ ·3H ₂ O/PET	100/0
	30/70
	50/50
	70/30
Mg(OH) ₂ /PET	100/0
	30/70
	50/50
	70/30
MgO/PET	30/70
	50/50
	70/30

6.1.1 Analiza TG PET

Poli(tereftalan etylenu) użyty, jako prekursor węgla w materiałach wyjściowych ulegał jednoetapowemu rozkładowi (Rysunek 6), w zakresie temperatur od 390 °C do 490 °C. Ubytek masy podczas zwęglania czystego PET wyniósł około 81% ^[124].



Rysunek 6. Termogram dla czystego poli(teraftalanu etylenu)

6.1.2 Analiza TG i XRD związków nieorganicznych oraz ich mieszanin z PET po karbonizacji

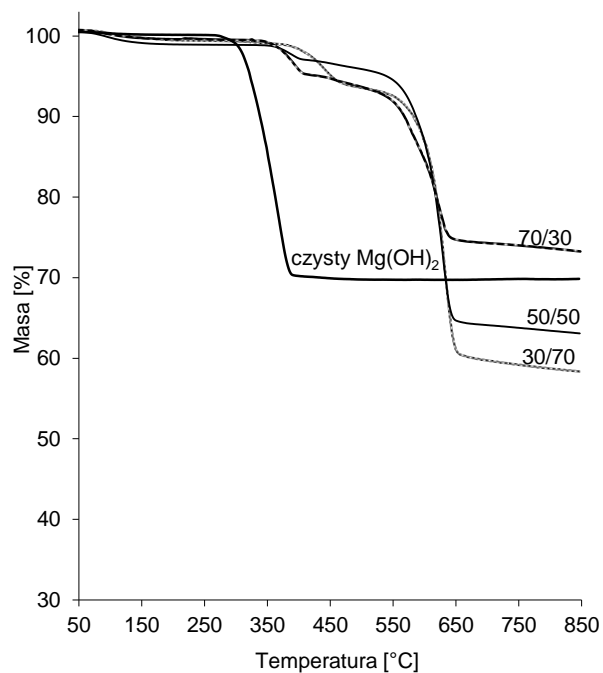
Wodorotlenek magnezu

Analiza termogravimetryczna czystego wodorotlenku magnezu potwierdziła jednoetapowy rozkład (ubytek masy próbki ok. 30%), w zakresie temperatur 300 – 390 °C^[125]. Podczas ogrzewania Mg(OH)₂ następuje jego rozkład do MgO z wydzieleniem H₂O:



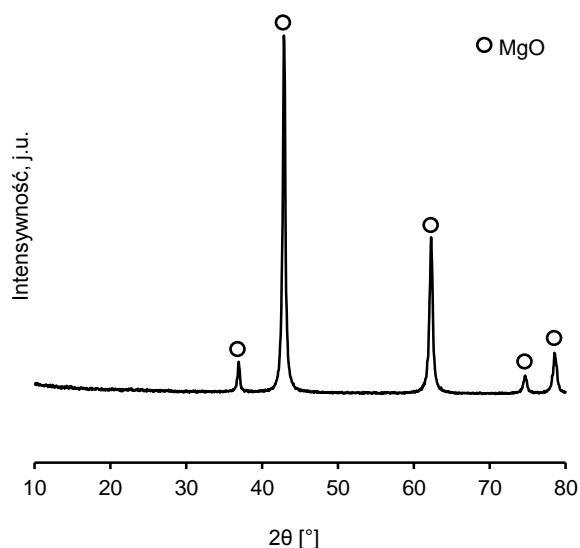
Termogramy mieszanin Mg(OH)₂/PET charakteryzowały się dwuetapowy ubytkiem masy o różnej wielkości i intensywności:

- pierwszy niewielki w zakresie temperaturze od 360 °C do 400 °C (ubytek masy 3 – 5%);
- drugi bardziej wyraźny w temperaturze od 560 °C do 650 °C (ubytek masy 25 – 40%).



Rysunek 7. Termogram dla czystego Mg(OH)₂ oraz mieszaniny wyjściowej Mg(OH)₂/PET (30/70, 50/50, 70/30)

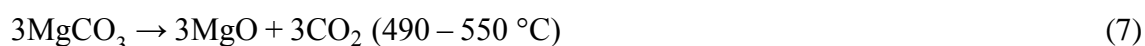
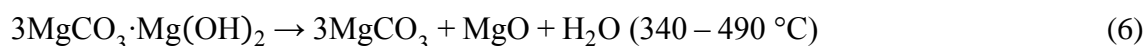
Obecność stałego produktu rozkładu mieszaniny wodorotlenku magnezu z PET, potwierdzono analizą składu fazowego (XRD). Na podstawie uzyskanego dyfraktogramu potwierdzono obecność fazy krystalicznej w postaci tlenku magnezu.



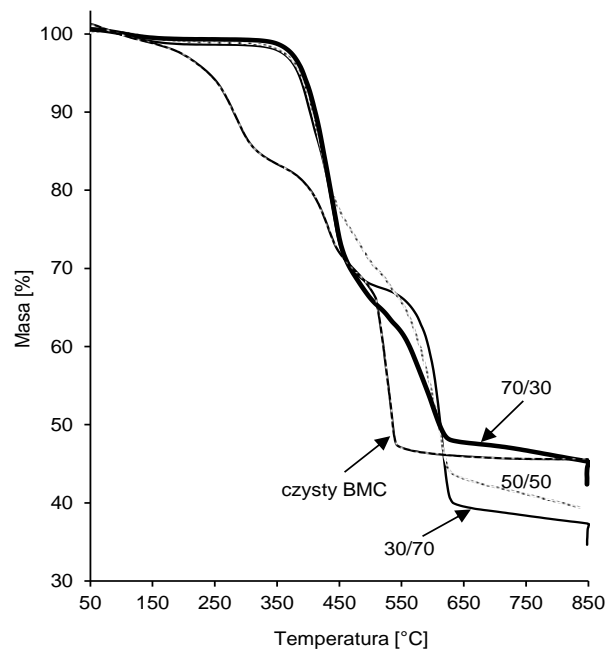
Rysunek 8. Dyfraktogram XRD przykładowego materiału węglowego otrzymanego z mieszaniny Mg(OH)₂/PET kalcynowanego w temperaturze 550 °C

Lekki zasadowy węglan magnezu (BMC)

Na podstawie przebiegu krzywej TG czystego BMC (Rysunek 9) można wyróżnić trzy przedziały spadku masy w zakresie temperatur od 266 °C do 534 °C, z całkowitą stratą masy ok. 55%. Stałym końcowym produktem rozkładu BMC jest MgO [126].

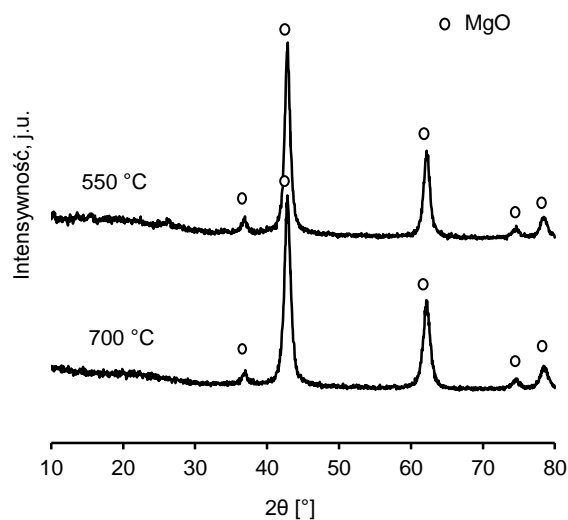


W trakcie analizy termograwimetrycznej mieszaniny BMC/PET można było zaobserwować wyraźny spadek masy zaczynający się w temperaturze około 380 °C, a kończący się w temperaturze 620 °C (Rysunek 9). Brak ubytku masy w temperaturze około 250 °C, widocznego przy rozkładzie czystego BMC, przypisano częściowemu rozkładowi wyjściowej mieszaniny na etapie wstępnego ogrzewania surowej mieszaniny w 265 °C (patrz preparatyka).



Rysunek 9. Termogram dla czystego BMC oraz mieszaniny wyjściowej BMC/PET (30/70, 50/50, 70/30)

Analiza składu fazowego materiału węglowego (BMC/PET) po procesie karbonizacji w 550 °C i 700 °C w skazała na całkowity rozkład związku nieorganicznego do MgO (Rysunek 10).

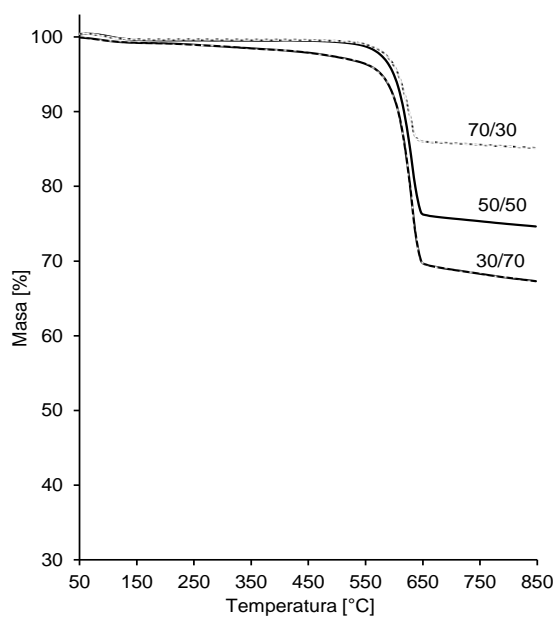


Rysunek 10. Dyfraktogramy XRD materiałów węglowych otrzymanych z mieszaniny BMC/PET 50/50 kalcynowanych w temperaturze 550 °C i 700 °C

Należy również zaznaczyć, że w przypadku wszystkich prezentowanych krzywych TG uzyskanych dla mieszanin PET z poszczególnymi związkami magnezu (Rysunek 7, Rysunek 9) odnotowano nieznaczne ubytki w masach próbek analizowanych mieszanin, powstałe w wyniku ich dalszego wygrzewania, w temperaturze powyżej 650 °C. Dalszy opis wyjaśniający przyczyny tego zjawiska został zawarty w rozdziale 7.4 niniejszej pracy, traktującym o mechanizmie powstawania porów w badanych sorbentach węglowych.

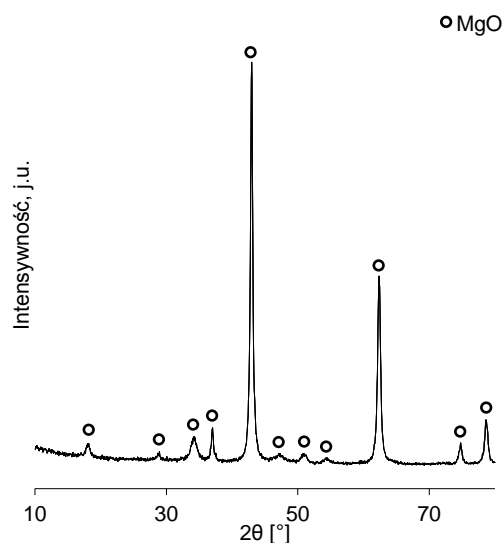
Tlenek magnezu

Termogram mieszaniny MgO/PET (Rysunek 11) wykazał jednoetapowy ubytek masy w zakresie temperatur 550 °C – 650 °C, związany z rozkładem PET. Powyżej temperatury 650 °C nie stwierdzono znacznych zmian masy próbek.



Rysunek 11. Termogram mieszaniny wyjściowej MgO/PET (30/70, 50/50, 70/30)

Analiza składu fazowego mieszaniny MgO/PET 50/50 kalcynowanej w temperaturze 850 °C potwierdziła obecność w materiale węglowym tlenku magnezu (Rysunek 12).



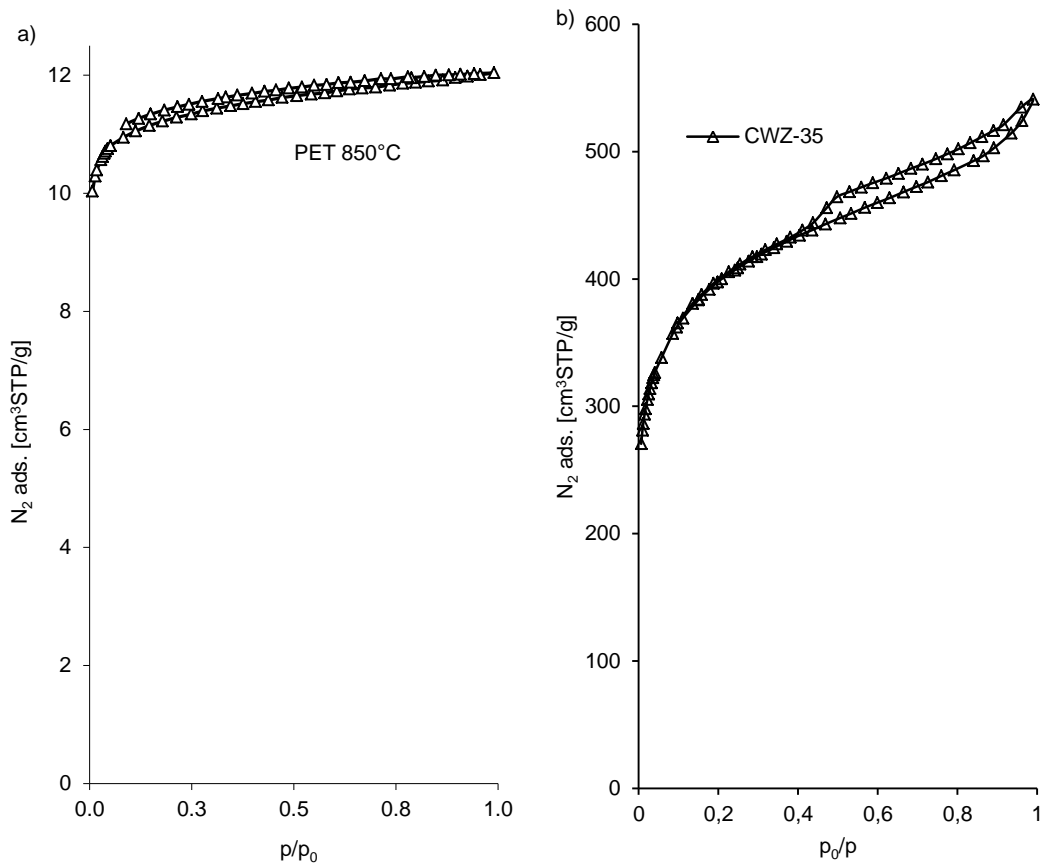
Rysunek 12. Dyfraktogramy XRD materiału węglowego otrzymanego z mieszaniny MgO/PET kalcynowanej w temperaturze 850 °C

Temperatury karbonizacji surowych mieszanin dobrano na podstawie analizy termogramów (Rysunek 6, Rysunek 7, Rysunek 9, Rysunek 11). Mając na względzie, przebieg krzywych TG polimeru (Rysunek 6) i czystych związków magnezu (Rysunek 7, Rysunek 9), jako minimalną temperaturę potrzebną do całkowitego ich rozkładu, wytypowano 550 °C. Jednakże, w przypadku wygrzewania mieszanin wyjściowych przeprowadzenie rozkładu ich komponentów wymagało zastosowania wyższych temperatur: 700 °C i 850 °C.

6.2 Charakterystyka otrzymanych materiałów węglowych

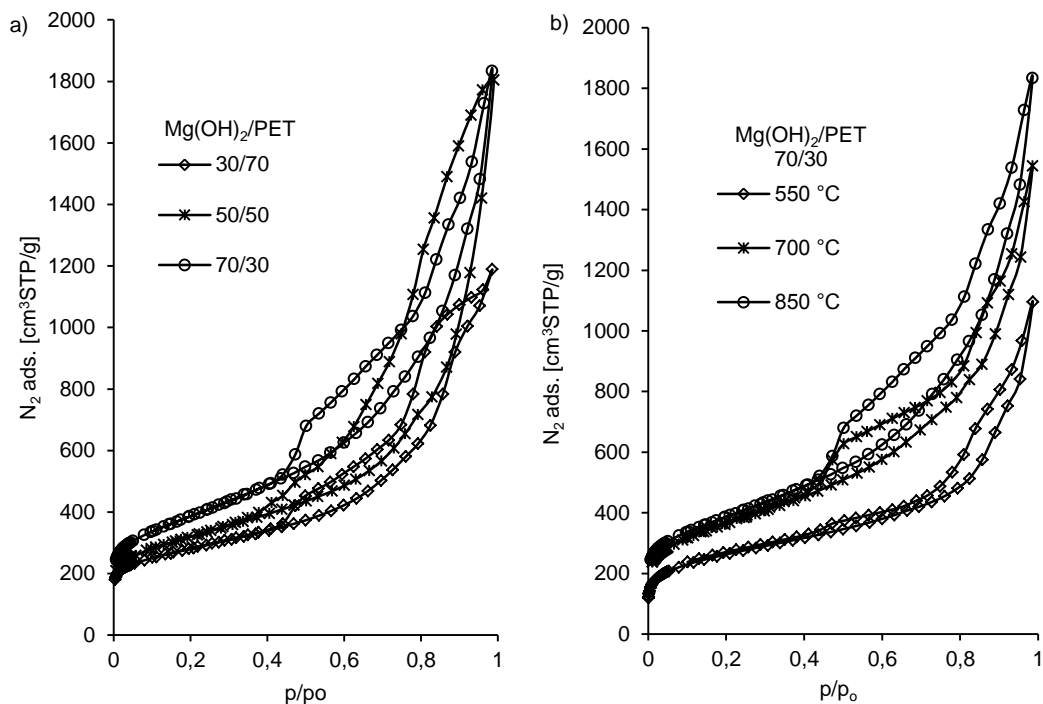
6.2.1 Pomiar izoterm adsorpcji/desorpcji N₂ w 77 K wybranych materiałów węglowych

Zgodnie z klasyfikacją IUPAC ^[127] otrzymane doświadczalnie izotermy adsorpcji/desorpcji azotu w 77 K dla badanych materiałów węglowych oraz komercyjnego węgla aktywnego (Rysunki 13 – 16) w początkowym zakresie ciśnienia względnego p/p_0 odpowiadały typowi I, a w zakresie średnich i wyższych typowi IV. Wzrost adsorpcji w zakresie niskich wartości ciśnienia względnego wskazuje na mikrooporowaty charakter materiałów. Natomiast cechą charakterystyczną izoterm typu IV jest wystąpienie wyraźnie wykształconej pętli histerezy, związanej ze zjawiskiem kondensacji kapilarnej w obszarze mezoporów i limitowanej zdolności adsorpcyjnej w wysokim obszarze ciśnień względnych p/p_0 ^[14].

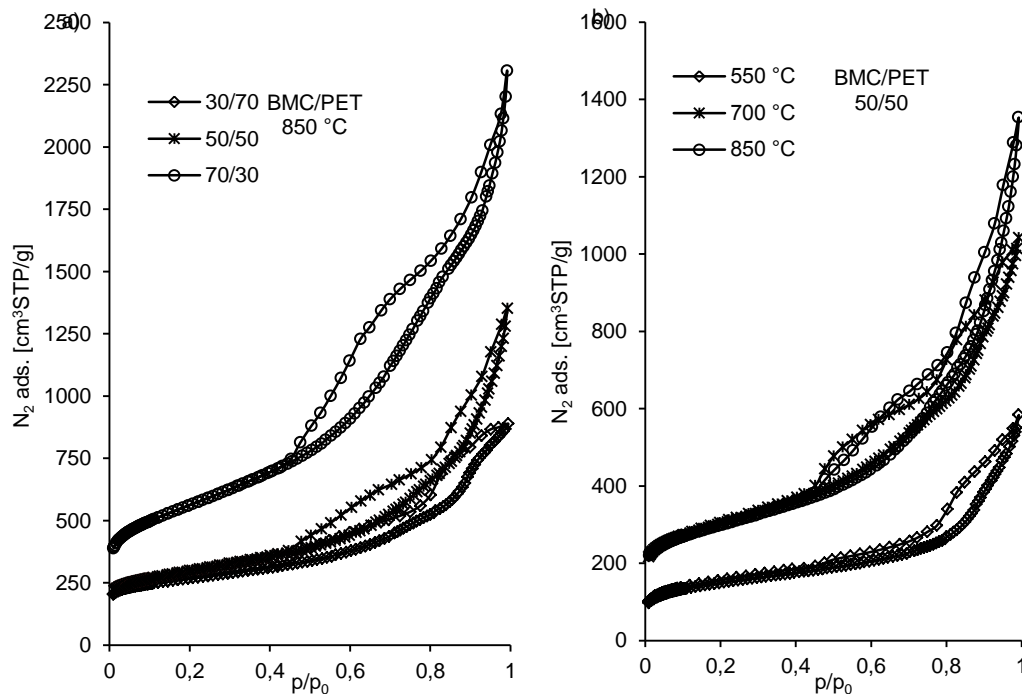


Rysunek 13. Izotermy adsorpcji/desorpcji N₂ w 77 K: a) karbonizatu z PET; b) komercyjnego węgla CWZ-35

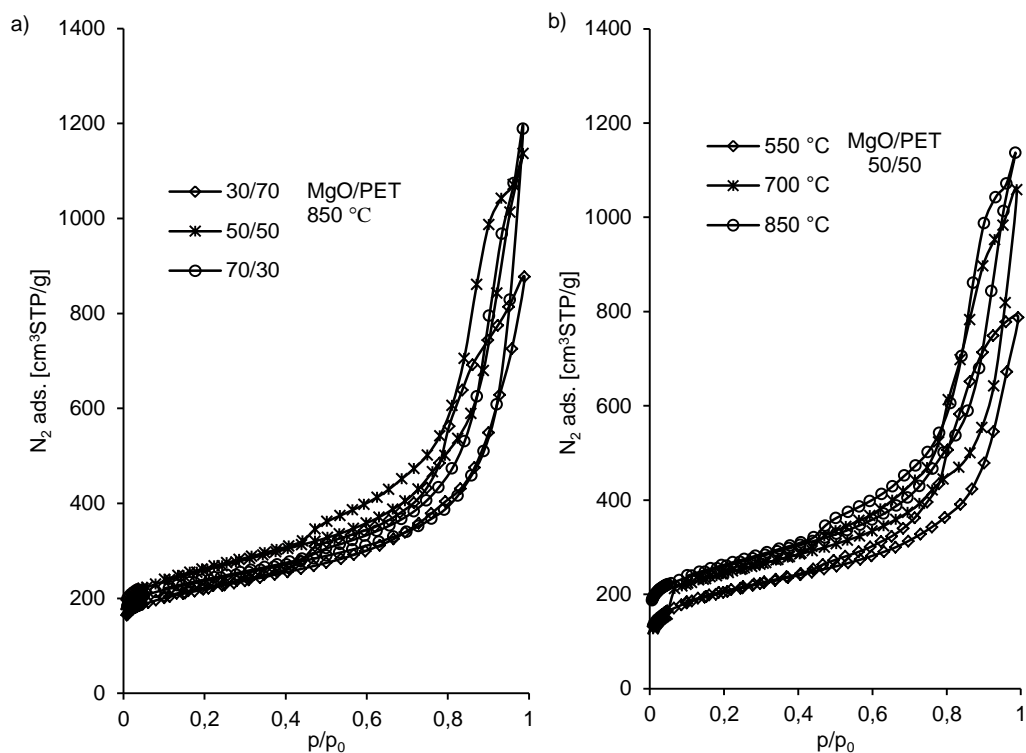
Kształt izotermy adsorpcji karbonizatu otrzymanego po pirolizie PET wskazuje na mikrooporowaty charakter materiału. Jednakże, biorąc pod uwagę znikomą ilość zaadsorbowanego azotu, materiał ten można określić, jako nieporowaty.



Rysunek 14. Izotermy adsorpcji/desorpcji N₂ w 77 K węgli aktywnych otrzymanych z mieszaniny: a) Mg(OH)₂/PET (30/70, 50/50, 70/30) w temperaturze 850 °C; b) Mg(OH)₂/PET (70/30) w zakresie temperatur 550 °C - 850 °C



Rysunek 15. Izotermy adsorpcji/desorpcji N₂ w 77 K węgli aktywnych otrzymanych z mieszaniny: a) BMC/PET (30/70, 50/50, 70/30) w temperaturze 850 °C; b) BMC/PET (50/50) w zakresie temperatur 550 °C – 850 °C



Rysunek 16. Izotermy adsorpcji/desorpcji N_2 w 77 K węgli aktywnych otrzymanych z mieszaniny: a) MgO/PET (30,70, 50/50, 70/30) w temperaturze 850 °C; b) MgO/PET (50/50) w zakresie temperatur 550 °C – 850 °C

W oparciu o doświadczalne niskotemperaturowe izotermy adsorpcji/desorpcji N_2 badanych węgli aktywnych wyznaczono parametry charakteryzujące ich strukturę porowatą (Tabela 8).

Tabela 8. Parametry strukturalne materiałów węglowych wyznaczone na podstawie niskotemperaturowych izoterm adsorpcji/desorpcji azotu

	Udział składnika [% wag.]	Temperatura karbonizacji [°C]	Metoda α_s						
			S_{BET} [m ² /g]	S_{total} [m ² /g]	S_{ext} [m ² /g]	S_{micro} [m ² /g]	$V_{tot 0,95}$ [cm ³ /g]	$V_{micro DR}$ [cm ³ /g]	V_{meso} [cm ³ /g]
PET	0/100	850	34	37	3	34	0,02	0,02	0
Mg(OH) ₂ /PET	30/70	850	907	1008	622	385	1,70	0,38	1,32
	50/50	850	1049	1124	776	348	2,23	0,43	1,80
		550	875	836	643	193	1,34	0,36	0,98
	70/30	700	1253	1259	1029	239	1,92	0,51	1,41
		850	1302	1317	1019	298	2,03	0,52	1,51
BMC/PET	30/70	850	944	1088	470	618	1,25	0,39	0,86
		550	531	519	284	235	0,73	0,21	0,52
	50/50	700	1064	1150	677	473	1,39	0,42	0,97
		850	1049	1135	632	503	1,64	0,43	1,21
	70/30	850	1984	2063	1505	557	2,93	0,79	2,14
MgO/PET	30/70	850	713	882	390	492	1,12	0,32	0,80
		550	678	722	381	341	1,04	0,30	0,74
	50/50	700	799	915	332	584	1,27	0,35	0,92
		850	788	916	343	573	1,57	0,37	1,20
	70/30	850	763	958	379	579	1,28	0,35	0,93
CWZ-35	-	-	1260	1494	335	1159	0,81	0,61	0,2

6.3.1 Wpływ temperatury karbonizacji wyjściowych mieszanin oraz ich składy, na rozwój porowatości w otrzymanych materiałach węglowych

Analizując wykresy izoterm adsorpcji/desorpcji azotu poszczególnych materiałów węglowych, można zauważyć tendencję wzrostową adsorpcji azotu wraz z zwiększeniem zawartości związków magnezu stosowanych do otrzymania mieszanin wyjściowych z PET (Rysunek 14 a, Rysunek 15 a, Rysunek 16 a). Istotną rolę w zmianach stopnia rozwinięcia struktury porowatej badanych węgli aktywnych odegrała również temperatura karbonizacji wyjściowej mieszaniny (Tabela 8). Tendencja ta jest szczególnie wyraźna dla węgla karbonizowanych w 550°C i 850°C. Na podstawie przedstawionych wyników można stwierdzić, że w obszarze niskich ciśnień względnych izotermy adsorpcji azotu materiałów węglowych otrzymanych w temperaturze 700 °C i 850 °C niemal pokrywały się.

Węgiel pirolityczny otrzymany z PET, bez dodatku związku magnezu w mieszaninie wyjściowej charakteryzuje się słabo rozwiniętą porowatością, z niewielkim udziałem mikroporów. Dodatek związku magnezu w mieszaninie z PET wpłynął znacząco na rozwinięcie struktury porowatej materiałów węglowych. Niezależnie od użytego związku magnezu i temperatury procesu, wszystkie badane adsorbenty były materiałami mikro- i mezoporowatymi, o silnie rozwiniętych powierzchniach. Wyznaczona powierzchnia właściwa zmieniała się w przedziale od ok. 500 m²/g (BMC/PET 50/50 550 °C) do około 2000 m²/g (BMC/PET 70/30 850 °C). Również całkowita objętość porów ($V_{total\ 0,95}$) węgla aktywnych osiągnęła duże wartości w przedziale od ok. 0,70 cm³/g do około 3,00 cm³/g.

Analizując parametry struktury porowatej materiałów węglowych otrzymanych z mieszaniny BMC/PET oraz Mg(OH)₂/PET należy stwierdzić, że skutkiem zwiększenia ilości związku magnezu w mieszaninie wyjściowej był wyraźny wzrost powierzchni całkowitej oraz udziału mezoporów w strukturze badanych adsorbentów. Ponadto, zaobserwowano istotny rozwój struktury porowatej badanych węgli wraz z przyrostem temperatury karbonizacji. Szczególnie wyraźny wzrost powierzchni i objętości mezoporów jest widoczny w przypadku węgla aktywnych otrzymanych z mieszaniny Mg(OH)₂/PET 70/30, karbonizowanej w zakresie temperatur od 550 °C do 850 °C (Tabela 8). Warto również podkreślić, że temperatura karbonizacji wpłynęła znacząco na poprawę struktury porowatej w obszarze mikroporów. Świadczą o tym wartości S_{micro} i $V_{micro\ DR}$, które zmieniały się w szerokim przedziale (Mg(OH)₂/PET

70/30 550 °C – 850 °C: S_{micro} 193 m²/g – 298 m²/g, $V_{\text{micro DR}}$ 0,36 cm³/g – 0,52 cm³/g;
BMC/PET 50/50 550 °C – 850 °C: S_{micro} 235 m²/g – 503 m²/g, $V_{\text{micro DR}}$ 0,21 cm³/g – 0,43 cm³/g).

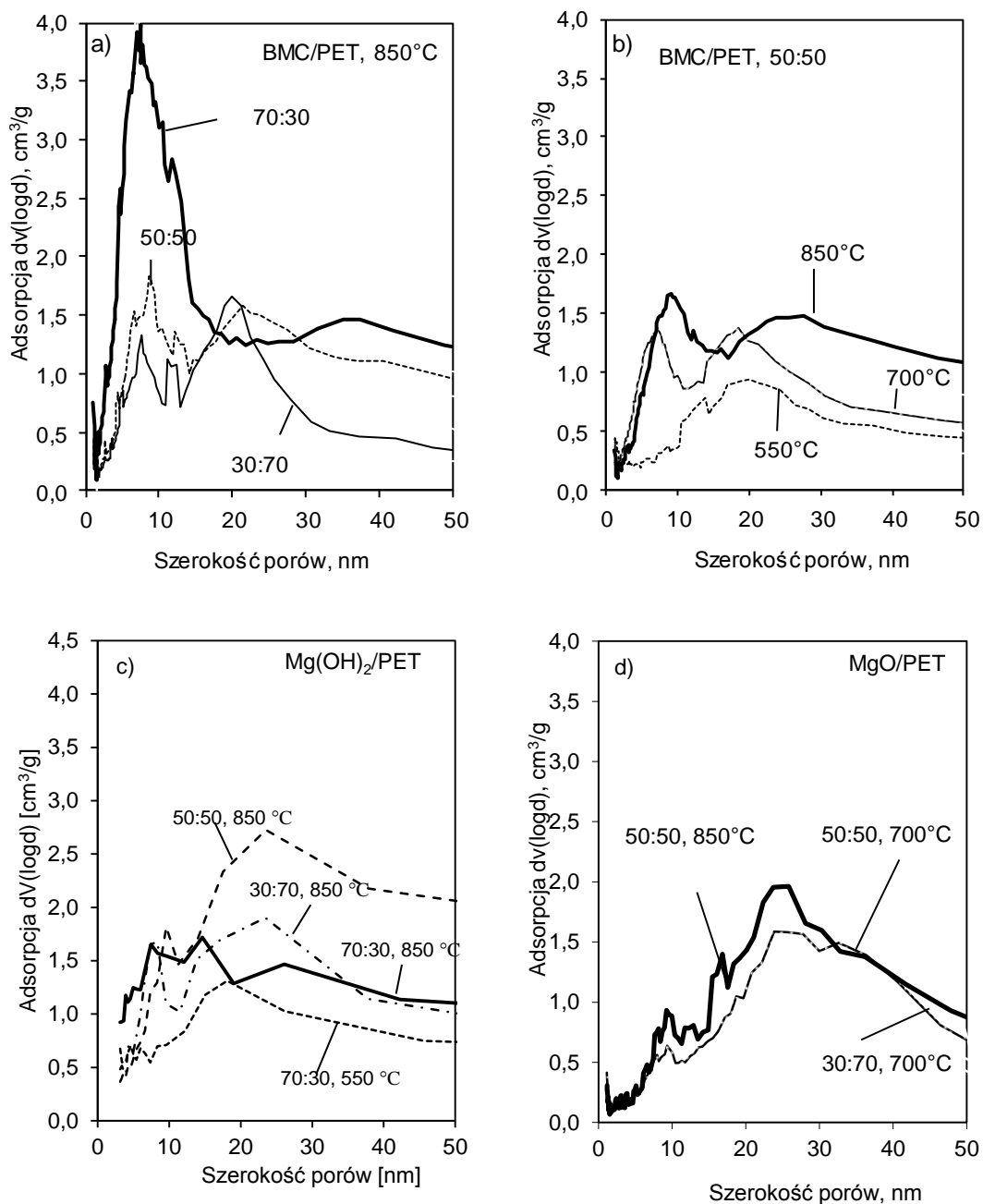
Materiały węglowe otrzymane z mieszaniny MgO/PET charakteryzują się większym udziałem mikroporów, w porównaniu z węglami zawierającymi w mieszaninie wyjściowej Mg(OH)₂ lub BMC. Zwiększenie udziału MgO w mieszaninie wyjściowej oraz wzrost temperatury karbonizacji nie wpłynął tak znacząco na rozwój parametrów struktury porowatej zarówno w obszarze mikro-, jak i mezoporów otrzymanych materiałów (Tabela 8), jak to można było zaobserwować w przypadku dwóch pozostałych układów.

Należy mieć na względzie, że oprócz prekursora tlenku magnezu, na rozwój porowatości materiałów węglowych wpływa także rodzaj użytego prekursora węgla ^[61]. Ponadto, także znaczącą rolę w rozwoju struktury porowatej materiału odgrywa szybkość ogrzewania surowej mieszaniny. Dowiedziono, że przeprowadzenie karbonizacji z szybkością grzania 10 °C/min, pozwala na uzyskanie materiałów węglowych z większą zawartością mikroporów, w przeciwieństwie do szybkości grzania 5 °C/min ^[61].

Biorąc pod uwagę powyższą analizę wyników, można stwierdzić, że porowatość otrzymanych węgli aktywnych silnie zależy od składu jakościowego i ilościowego mieszaniny wyjściowej oraz temperatury karbonizacji. Wyraźny rozwój porowatości materiałów węglowych następował wraz ze zwiększeniem udziału wagowego związku magnezu w mieszaninie wyjściowej. Adsorbenty otrzymane z mieszanin zawierających w składzie wyjściowym związek magnezu nieulegający rozkładowi termicznemu (Mg(OH)₂, BMC) charakteryzowały się silnie rozwiniętą strukturą porowatą. Natomiast materiały otrzymane z mieszaniny wyjściowej zawierającej w swoim składzie MgO charakteryzowały się słabiej rozwiniętą strukturą porowatą. Temperatura karbonizacji istotnie wpłynęła na rozwój struktury porowatej węgli. Materiały węglowe preparowane w najniższej temperaturze (550 °C) charakteryzowały się najslabiej rozwiniętymi parametrami strukturalnymi; wraz ze wzrostem temperatury parametry te wyraźnie wzrastały.

6.3.2 Rozkład objętości porów w wybranych materiałach węglowych

W celu zbadania zależności pomiędzy rozmiarem porów badanych materiałów, a składem jakościowym i ilościowym mieszanin wyjściowych oraz temperaturą procesu otrzymywania, wykonano analizę rozkładu objętości porów wybranych węgli aktywnych (Rysunek 17).



Rysunek 17. Funkcja rozkładu objętości porów wyznaczona metodą BJH dla węgli aktywnych otrzymanych z mieszaniny: a) BMC/PET (30/70, 50/50, 70/30) 850 °C, b) BMC/PET 50/50 (550 °C – 850 °C), c) Mg(OH)₂/PET (30/70, 50/50, 70/30) 850 °C, 70/30 (550 °C), d) MgO/PET 30/70 (700 °C), 50/50 (700 °C, 850 °C)

Analiza rozkładu objętości porów badanych materiałów węglowych wskazuje na wyraźną zależność pomiędzy wymiarem mezoporów, a względnym udziałem związku magnezu w mieszaninie wyjściowej oraz temperaturą procesu. Maksimum adsorpcji w mezoporach uległo wyraźnemu wzrostowi wraz ze zwiększeniem ilości związku magnezu w mieszaninie wyjściowej z PET. Dotyczy to w szczególności mezoporów w zakresie od 5 nm do 12 nm, w układzie BMC/PET (Rysunek 17 a) oraz od 15 nm do 40 nm, w układzie Mg(OH)₂/PET (Rysunek 17 c). Wzrost temperatury karbonizacji pociągnął za sobą zwiększenie wielkości porów. W przeciwieństwie do materiałów preparowanych w 550 °C, materiały otrzymane w temperaturze 700 °C i 850 °C wykazują wyraźny wzrost maksimum funkcji w zakresie mezoporów (Rysunek 17 b, Rysunek 17 c).

W przypadku materiałów węglowych otrzymanych z mieszaniny MgO/PET, udział MgO w mieszaninie wyjściowej oraz temperatura karbonizacji nie miały większego wpływu na wzrost maksimum funkcji rozkładu w obszarze mezoporów (Rysunek 17 d). Otrzymane adsorbenty charakteryzowały się znaczącym udziałem porów o wymiarach z zakresu od 20 nm do 40 nm, z wyraźnie mniejszym udziałem z przedziału od 5 do 12 nm.

Mając na względzie średnią wielkość krystalitów MgO (Tabela 9) wyznaczoną na podstawie uzyskanych dyfraktogramów (Rysunki 8, 10, 12) z równania Scherrera (Równanie 1), można zauważyć, że ich rozmiar w układzie BMC/PET (9 – 11 nm) i Mg(OH)₂/PET (15 – 16 nm) pokrywa się z rozmiarem mezoporów i rośnie wraz z temperaturą karbonizacji mieszaniny wyjściowej.

Tabela 9. Średnia wielkość krystalitów MgO materiałów węglowych otrzymanych z mieszaniny BMC/PET i MgO/PET karbonizowanych w różnym zakresie temperatur

BMC/PET (50/50)		MgO/PET (50/50)		Mg(OH) ₂ /PET (50/50)	
Temperatura [°C]	Średni rozmiar krystalitu [nm]	Temperatura [°C]	Średni rozmiar krystalitu [nm]	Temperatura [°C]	Średni rozmiar krystalitu [nm]
550	9	550	19	550	14
700	9	850	19	850	16
850	11				

Natomiast, w przypadku układu MgO/PET niezależnie od temperatury wygrzewania, średnia wielkość krystalitów MgO nie ulegała zmianie.

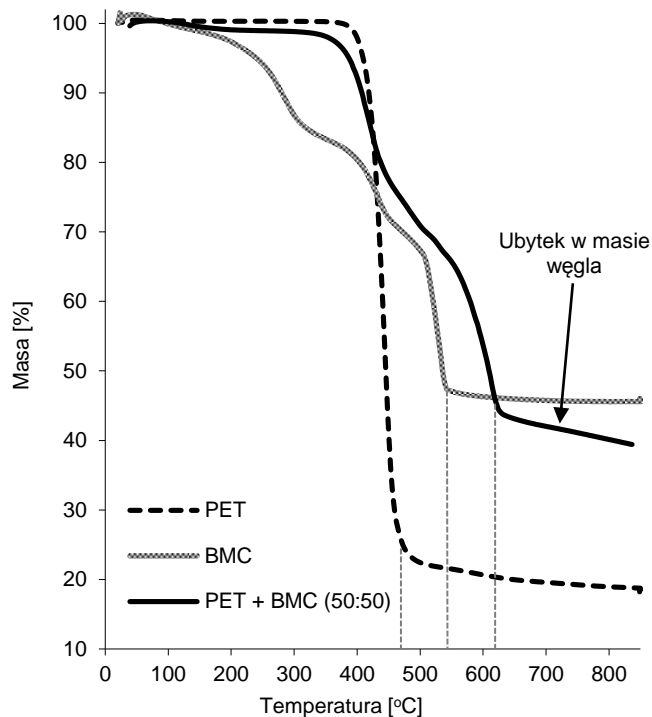
Zależność pomiędzy rozmiarem mezoporów, a wielkością krystalitów MgO potwierdził również Inagaki i in. [62]. Dowiedziono, że rozmiar mezoporów w materiale węglowym jest uzależniony od prekursora tlenku magnezu i pokrywa się z jego wielkością krystalitów.

6.4 Mechanizm tworzenia porów w otrzymanych materiałach węglowych

W trakcie procesu karbonizacji surowych mieszanin następuje rozkład PET oraz użytego związku magnezu. Na podstawie przeglądu literatury można oczekiwać, że zastosowanie związków ulegających rozkładowi daje dwójaki efekt, tj. generowanie mikroporów (działanie wydzielających się, CO₂ i/lub H₂O na materiał węglowy) oraz tworzenie mezoporów (działanie stałego produktu rozkładu na materiał węglowy) [61, 62]. Z kolei oczekuje się, że użycie związku nieorganicznego nieulegającego rozkładowi (MgO) wpływa na preferencyjne tworzenie się mezoporów w otrzymywanym adsorbencie węglowym.

Z analizy dotychczas przedstawionych wyników, można zauważyć duże zróżnicowanie w strukturze porowatej, pomiędzy materiałami otrzymanymi z mieszaniny wyjściowej z PET zawierającej związek niestabilny termicznie tj. BMC lub Mg(OH)₂, a nieulegającym rozkładowi MgO (Tabela 8). Ponadto warunki otrzymywania materiału węglowego, odegrały także znaczącą rolę. Materiały węglowe otrzymane w 550 °C, charakteryzowały się najslabiej rozwiniętymi parametrami strukturalnymi, wyraźnie wzrastającymi z temperaturą pirolizy.

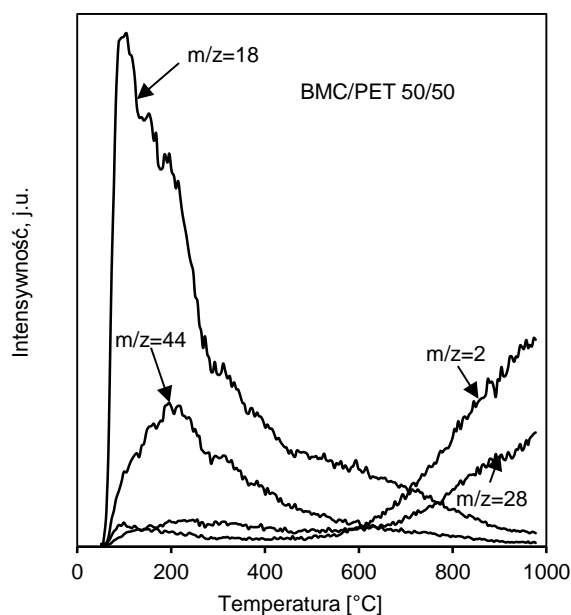
Należy także zwrócić uwagę na wyniki pomiarów termogravimetrycznych czystych materiałów oraz ich mieszanin z PET. Niezależnie od składu jakościowego i ilościowego, rozkład mieszanin (związek magnezu/PET) kończył się w temperaturze powyżej 620 °C, przekraczającej punkt rozkładu poszczególnych komponentów mieszanin wyjściowych. W przypadku materiałów otrzymanych z mieszaniny BMC/PET, Mg(OH)₂/PET, po przekroczenia temperatury 620 °C masa próbki uległa wyraźnemu zmniejszeniu (Rysunek 7, Rysunek 18).



Rysunek 18. Krzywe TG PET, BMC oraz mieszaniny BMC/PET 50/50

Powyższe obserwacje, mogą świadczyć o zachodzącej reakcji pomiędzy gazami wydzielającymi się z niestabilnie termicznych związków magnezu, a materiałem węglowym tworzącym się z PET, powyżej temperatury 620 °C (Reakcja 1, Reakcja 2). W celu potwierdzenia tej możliwości, przeprowadzono analizę TPD dla poszczególnych mieszanin, uprzednio wygrzanych w temperaturze 700 °C (Rysunek 19, Rysunek 20, Rysunek 21). W trakcie pomiaru rejestrowano sygnały o stosunkach masy do ładunku (m/z) równych: $m/z = 44$ (ditlenek węgla), $m/z = 18$ (woda), $m/z = 28$ (tlenek węgla) oraz $m/z = 2$ (wodór).

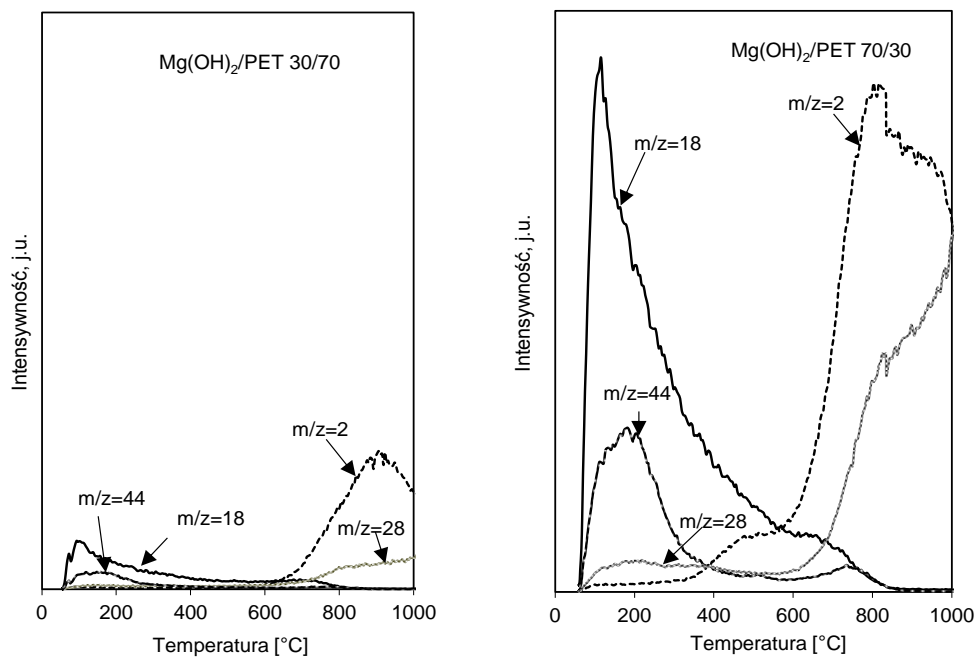
Podczas analizy TPD próbki BMC/PET 50/50 w zakresie temperatur od 60 °C do około 300 °C zaobserwowano intensywne sygnały potwierdzające wydzielanie się wody oraz dwutlenku węgla (Rysunek 19).



Rysunek 19. Analiza TPD dla materiału węglowego otrzymanego z mieszaniny BMC/PET 50/50 700 °C

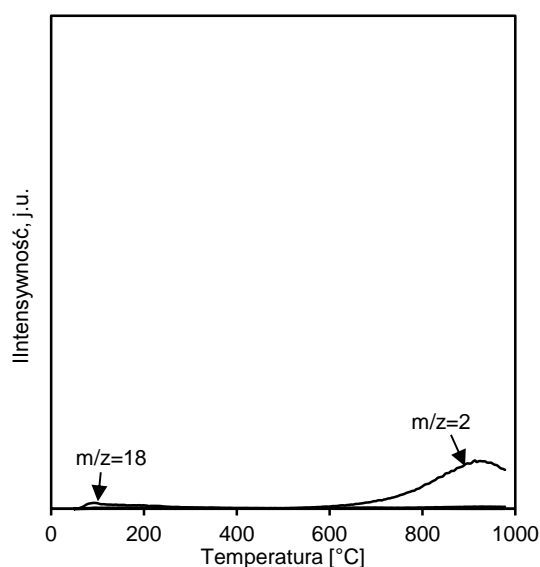
Wraz ze wzrostem temperatury intensywność sygnałów ($m/z = 18$, $m/z = 44$) zaczynała stopniowo maleć. Natomiast przyrostowi temperatury towarzyszył sukcesywny wzrost sygnałów pochodzących od CO i H_2 , z wyraźnym efektem powyżej 600 °C.

W przypadku materiałów węglowych otrzymanych z mieszaniny $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{PET}$, zarejestrowano sygnał pochodzący od H_2O , z największą intensywnością w zakresie temperatur od 100 °C do 300 °C. Intensywność wydzielającego się CO_2 była wyraźnie niższa, w porównaniu z sygnałem pochodzącym od wody. Podobnie jak w przypadku mieszaniny BMC/PET, wraz ze wzrostem temperatury intensywność sygnałów ulegała osłabieniu, z wyraźnym spadkiem dla H_2O w ~ 800 °C i CO_2 w ~ 400 °C. Początkowo bardzo słabe sygnały pochodzące od wydzielającego się H_2 i CO zaczynały zwiększać swoją intensywność wraz z przyrostem temperatury, z wyraźnym efektem w 400 °C ($m/z = 2$) i 650 °C ($m/z = 28$). Ponadto, ilość wydzielających się gazów wzrastała wraz ze zwiększaniem zawartości wodorotlenku magnezu w mieszaninie wyjściowej ($\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{PET}$ 70/30) (Rysunek 20).



Rysunek 20. Analiza TPD dla materiałów węglowych otrzymanych z mieszanin: a) Mg(OH)₂/PET 30/70, b) Mg(OH)₂/PET 70/30 700 °C

W przeciwieństwie do pozostałych materiałów, analiza TPD materiału węglowego - MgO/PET 50/50 (Rysunek 21) wykazała jedynie śladowe ilości wydzielającego się CO₂, H₂O oraz CO. Ponadto, w temperaturze ~ 600 °C został zarejestrowany sygnał pochodzący od H₂.



Rysunek 21. Analiza TPD dla materiału węglowego otrzymanego z mieszaniny MgO/PET 50/50 po pirolizie w 700 °C

Biorąc pod uwagę:

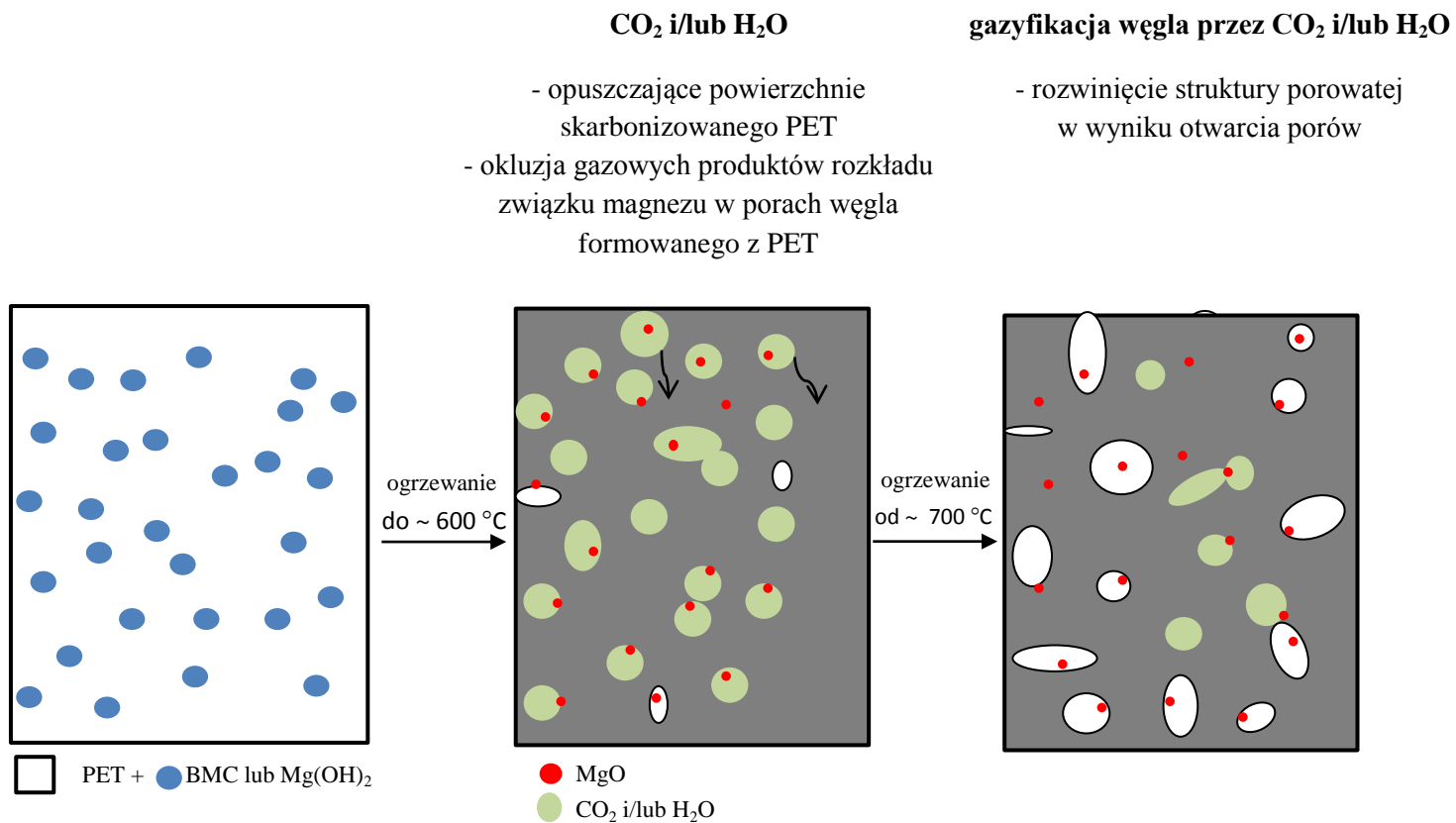
- intensywne wydzielanie się tlenku węgla i wodoru w temperaturze powyżej 600 °C, w materiałach węglowych zawierających w mieszaninie wyjściowej BMC lub Mg(OH)₂;

- śladowe ilości wydzielającego się tlenku węgla i wodoru, w przypadku analizy materiału węglowego otrzymanego z mieszaniny MgO/PET;

założono zajście procesu aktywacji, materiału węglowego utworzonego z PET, a gazowymi produktami rozkładu BMC lub Mg(OH)₂, pełniącymi rolę czynników aktywujących.

Wyraźnie mniejszy ubytek masy węgla podczas rozkładu mieszanin, w porównaniu z rozkładem czystego PET, może być wynikiem okluzji w porach części gazowych produktów rozkładu poszczególnych komponentów. Część gazów wydzielających się z niestabilnie termicznie związków magnezu, jest zaokludowana w formowanych porach do czasu, gdy temperatura osiągnie ~ 700 °C, w tej temperaturze następuje gazyfikacja węgla formowanego z PET przez CO₂ lub/i H₂O według reakcji (1) i (2).

W wyniku gazyfikacji węgla następuje rozwinięcie struktury porowatej materiału, z wytworzeniem jak największej ilości przypadkowo rozłożonych porów różnych rozmiarów (Rysunek 22).



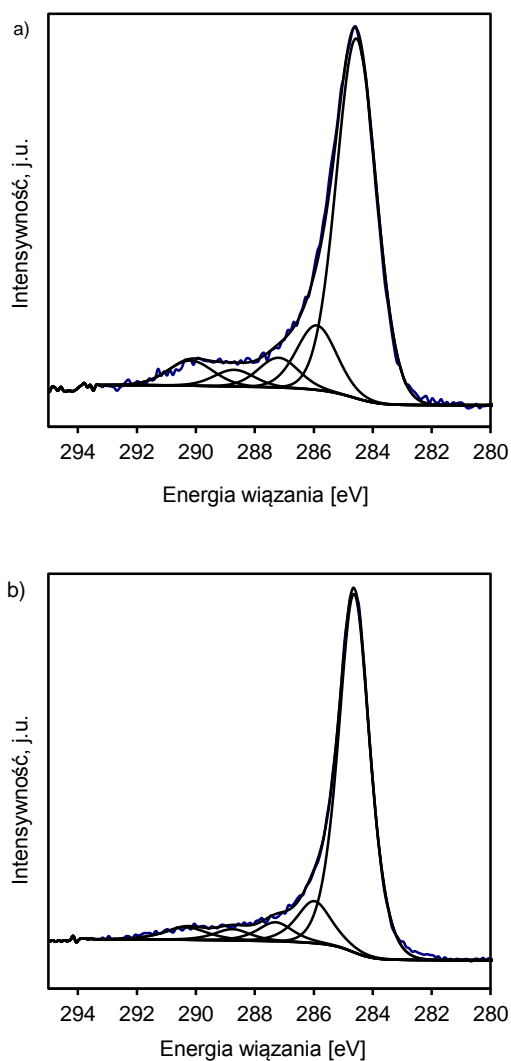
Rysunek 22. Proponowany mechanizm tworzenia porów w materiale węglowym

Intensywne wydzielanie się CO₂, H₂O, CO i H₂ (Rysunek 19, Rysunek 20), może być także powiązane z rozkładem tlenowych grup funkcyjnych, obecnych na powierzchni węgla. Zawierające tlen grupy powierzchniowe rozkładają się w różnych zakresach temperatur, tworząc lotne produkty gazowe. Dytlenek węgla może się wydzielać w wyniku rozkładu grup karboksylowych i laktonowych w temperaturze 350 °C – 700 °C, tlenek węgla na skutek rozkładu grup chinonowych i fenolowych w zakresie 500 °C – 950 °C, a para wodna pochodzi z grup karboksylowych i fenolowych w zakresie temperatur 200 °C – 600 °C ^[14]. W celu powiązania jakości wydzielających się gazów z rozkładem grup funkcyjnych obecnych na powierzchni węgla wykonano analizę XPS (Tabela 10), na dwóch przykładowych materiałach węglowych otrzymanych z mieszaniny BMC/PET oraz MgO/PET.

Tabela 10. Dekonwolucja pasma C (1s) w widmie XPS dla materiałów węglowych otrzymanych z mieszaniny BMC/PET, MgO/PET

Próbka	Położenie pasma C (1s) [eV]				
	284,6	286,0	287,2	288,7	290,2
	frakcje grafitowego węgla	węgiel z C-O (fenolowe, eterowe grupy)	węgiel C=O (karbonylowe, chinonowe grupy)	węgiel z O-C=O (karboksylowe lub estrowe grupy)	węgiel związany z CO ₂
BMC/PET	72,0	12,9	6,0	3,4	5,7
MgO/PET	78,0	10,5	4,8	2,9	3,8

Pojawiający się sygnał w paśmie węgla C (1s) dla obu materiałów wykazuje asymetryczne ogonowanie (Rysunek 23), które związane są z obecnością tlenowych grup funkcyjnych.



Rysunek 23. Dekonwolucja pasma C1s w widmie XPS dla materiałów węglowych otrzymanych z mieszaniny: a) BMC/PET, b) MgO/PET

Pasmo C (1s) widma XPS potwierdziło obecność grup fenolowych i eterowych, którym odpowiada pik przy 286,0 eV, karboksylowych lub estrowych dających pik przy 288,7 eV i grupy karbonylowych lub chinonowych dających pik przy 287,2 eV (Tabela 10). Frakcje grafitowego węgla i węgla związanego z CO₂ dają pik przy 284,6 eV i 290,2 eV.

Wartym podkreślenia jest to, że oba materiały węglowe wykazały zbliżoną zawartość tlenowych grup funkcyjnych. Na ich powierzchni ponadto, wszystkie oznaczane grupy powierzchniowe (Tabela 10) są termicznie stabilnie w temperaturze poniżej 200 °C [14, 128, 129]. Jak pokazano w Tabeli 10, zawartość powierzchniowych kompleksów (grupy karbonylowa, fenolowa i eterowa) ulegających rozkładowi z wydzieleniem CO, w wyższych temperaturach [129] jest porównywalna w obu materiałach. Co więcej,

analiza TPD potwierdza pojawienie się intensywnych sygnałów $m/z = 2$ oraz $m/z = 28$, jedynie w przypadku materiałów otrzymanych z mieszanin wyjściowych, zawierających niestabilne termicznie związki magnezu (BMC, $Mg(OH)_2$). Ponadto, podczas generowania gazów towarzyszy ubytek węgla (Rysunek 7, Rysunek18). Potwierdza to zachodzenie reakcji gazyfikacji węgla wydzielającymi się CO_2 i H_2O , w wyniku której następuje wydzielenie się H_2 i CO , w wyższych zakresach temperatur ($\sim 700^\circ C$).

Oczywistym jest również, że niewielka ilość CO i H_2 wydziela się w trakcie otrzymywania materiału do analizy TPD ($700^\circ C$). W konsekwencji, dochodzi do częściowej okluzji powyższych gazów wraz z CO_2 i/lub H_2O (BMC, $Mg(OH)_2$), w formowanym węglu, a następnie do ich uwolnienia w temperaturze powyżej $600^\circ C$ (Rysunek 19, Rysunek 20). Jak wspomniano, w trakcie analizy TPD materiału węglowego MgO/PET zarejestrowano niewielkie sygnały pochodzące od wody oraz wodoru (Rysunek 21). Nieznaczny wzrost sygnału $m/z = 18$ zauważalny do temperatury około $200^\circ C$ może wynikać z zawilgocenia próbki. Natomiast sygnał pochodzący od wodoru ($m/z=2$) widoczny w temperaturze powyżej $600^\circ C$ może wynikać z fragmentacji produktów rozkładu PET ^[130]. Tak, więc proces gazyfikacji węgla tworzącego się podczas ogrzewania MgO zmieszanego z PET , nie ma miejsca. W rezultacie, niezależnie od temperatury, skumulowana objętość porów obliczana dla węgla uzyskanych z mieszaniny MgO/PET jest stosunkowo niska.

6.5 Wpływ domieszek na wydajność tworzenia węgla w układach związek magnezu/PET

Efektym aktywowania materiału węglowego jest kreowanie porów, a tym samym znaczny wzrost powierzchni właściwej. Jednakże procesowi temu nieodłącznie towarzyszy dodatkowy, często bardzo znaczny ubytek masy. Taka droga otrzymywania jest, zatem obciążona bardzo niską całkowitą wydajnością produktu, wynoszącą kilka procent, co w porównaniu z węglami aktywnymi otrzymywanymi z surowców konwencjonalnych jest bardzo niekorzystne i znacznie wpływa na obniżenie opłacalności produkcji. Ze względu na wyraźne zmniejszenie stopnia rozkładu mieszanin (związek magnezu/PET), przekraczającego punkt rozkładu dla poszczególnych komponentów mieszaniny wyjściowej (rozdział 6.4), przystąpiono do zbadania wydajności węglowej poszczególnych układów. W każdym przypadku po

procesie pirolizy mieszaniny PET ze związkami magnezu (BMC, $Mg(OH)_2$, MgO) w materiale węglowym pozostaje stała pozostałość, w postaci tlenku magnezu. W celu określenia ilości pozostałości nieorganicznej (MgO) w otrzymanym materiale węglowym po procesie pirolizy, przeprowadzono dodatkowo analizę termogravimetryczną w atmosferze powietrza. Na podstawie różnicy mas otrzymanych po procesie analizy termogravimetrycznej w poszczególnych środowiskach, oszacowano wydajność węglową otrzymanych materiałów w temperaturze 700 °C i 850°C (Tabela 11).

Tabela 11. Wydajność węglowa materiałów otrzymanych w wyniku ogrzewania mieszaniny PET z różnymi związkami magnezu

Mieszanina wyjściowa	Procent masowy, [% wag.]	Wydajność węglowa po wygrzewaniu do 700°C, [%] (a)	Wydajność węglowa po zakończeniu procesu, [%] (b)	Zmiany w wydajności i węglowej, [%] (a – b)	Teoretycznie możliwa do osiągnięcia wydajność, [%]
MgO/PET	30/70	27,3	26,1	1,2	-
	50/50	27,7	26,6	1,1	-
	70/30	27,4	26,7	0,8	-
Mg(OH) ₂ /PET	30/70	28,8	27,4	1,4	38,9
	50/50	29,2	27,7	1,5	53,3
	70/30	31,0	29,9	1,1	81,0
BMC/PET	30/70	38,1	35,1	3,0	45,3
	50/50	40,6	37,8	2,8	64,2
	70/30	49,0	45,1	3,9	88,4

Wydajność procesu otrzymywania poszczególnych materiałów otrzymanych z mieszaniny związków magnezu/PET oscyluje w granicach od około 27% w układzie MgO/PET, do prawie 50% w układzie BMC/PET 70/30 (Tabela 11). W przypadku materiałów otrzymanych z mieszanin Mg(OH)₂/PET, BMC/PET można zauważyć, że wraz ze zwiększaniem udziału wagowego związku magnezu w mieszaninie wyjściowej, wydajność procesu rośnie. W przeciwieństwie do materiałów otrzymanych z mieszaniny wyjściowej zawierającej stabilnie termiczny związek magnezu (MgO), gdzie wartości wydajności węglowej są do siebie bardzo zbliżone. Różnice w wydajności węglowej pomiędzy uzyskanymi materiałami, mogą być związane z okluzją gazowych produktów rozkładu związku magnezu (CO₂ i/lub H₂O) w węglu formowanym z PET (patrz podrozdział 7.4)

Należy jednak wziąć pod uwagę, że uzyskane hipotetyczne wydajności węglowe materiałów, przy założeniu całkowitej okluzji gazów, mają o wiele wyższe wartości, w porównaniu z wartościami rzeczywistymi. Pozwala to przypuszczać, że zjawisko okluzji ma jedynie charakter częściowy.

Proces gazyfikacji materiału węglowego zachodzi w temperaturze powyżej 600 °C, czego efektem jest intensywne wydzielanie się CO i H₂, co musi być powiązane ze spadkiem masy węgla. Takie zachowanie możemy zauważyć w przypadku porównania dwóch typów materiałów wyjściowych. Węgłe otrzymane z mieszaniny PET z BMC lub Mg(OH)₂ wykazują o wiele wyższy spadek masy podczas procesu ogrzewania, powyżej temperatury 620 °C, w porównaniu z materiałem otrzymanym z mieszaniny wyjściowej zawierającej MgO. Dlatego też, zarówno okluzja gazowych produktów rozkładu użytych związków magnezu, jak i gazyfikacja materiału, mają znaczący wpływ na wydajność węglową otrzymanych materiałów węglowych. Niemniej jednak, poprzez zróżnicowany stopień gazyfikacji węgla, przez CO₂ i H₂O oraz częściową okluzję wymienionych gazów, ilościowe oszacowanie wpływu każdego czynnika jest obarczone dużym błędem. Oczywiście jest, że MgO nie będzie ulegał rozkładowi podczas procesu pirolizy. Jednakże wydajność węglowa dla materiałów otrzymanych z mieszaniny MgO/PET jest wyższa (27%) niż dla karbonizatu PET (19%). W tym wypadku, przyczyną zwiększonej wydajności może być efekt utrudnionego płynięcia termoplastycznego prekursora (PET) ^[62] i/lub zwiększone usieciowanie polienowej struktury w obecności tlenków tj. tlenku magnezu ^[131]. Co więcej, nie powinno się wykluczać tego samego efektu w przypadku mieszaniny BMC/PET oraz Mg(OH)₂/PET, gdyż proces pirolizy tych surowców prowadzi również do wytworzenia w końcowym etapie MgO.

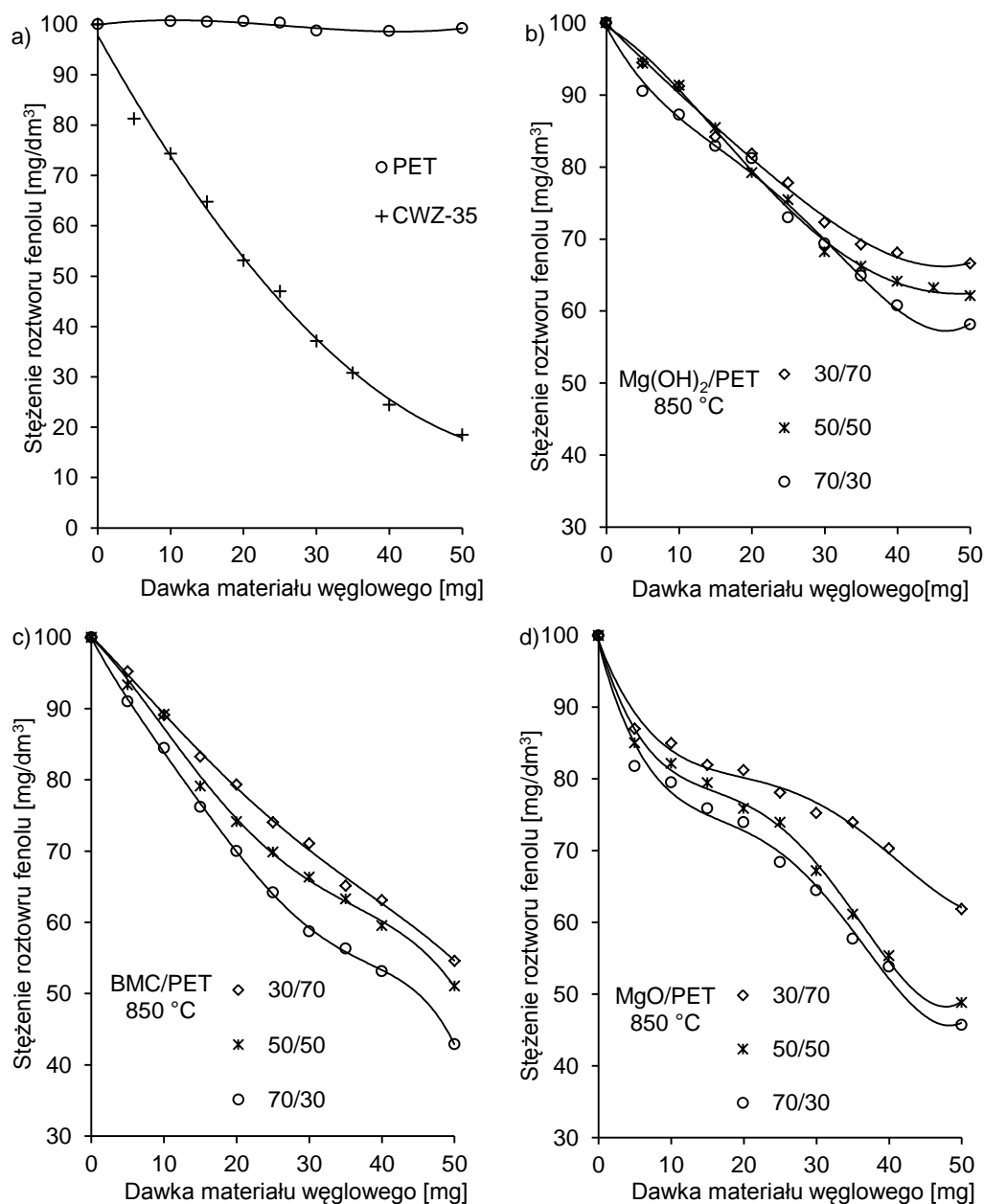
Podsumowując, wartości wydajności węglowej zależą zarówno od jakościowego jak i ilościowego składu mieszaniny wyjściowej. Ponadto, wydajność przeprowadzonego procesu, w niektórych układach jest obarczona dużym błędem, w skutek częściowej okluzji gazowych produktów rozkładu użytych związków magnezu w mieszaninie wyjściowej z PET.

6.6 Zdolność adsorpcyjna materiałów węglowych względem wybranych zanieczyszczeń organicznych

Ze względu na znaczną zawartość mikro- i mezoporów w otrzymanych materiałach węglowych, przeprowadzono na nich adsorpcję modelowych związków organicznych o różnych masach cząsteczkowych takich jak fenol, czerwień anilinowa (BR 18) i czerwień reaktywna (RR 198).

6.6.1 Usuwanie fenolu z wody

W celu określenia przydatności otrzymanych materiałów węglowych do usuwania związków o małej masie cząsteczkowej, przeprowadzono badania adsorpcji roztworu fenolu (Rysunek 24, Rysunek 25). Wszystkie zbadane adsorbenty wykazują zdolność adsorpcyjną względem tego zanieczyszczenia, za wyjątkiem karbonizatu PET. Najmniejszą zdolność adsorpcyjną względem fenolu, spośród materiałów węglowych otrzymanych z mieszaniny związku magnezu z PET, wykazał $Mg(OH)_2/PET$ (Rysunek 24 b). Ponadto, niezależnie od udziału wagowego wodorotlenku magnezu w mieszaninie wyjściowej, stopień usunięcia zanieczyszczenia jest zbliżony. Wydajność adsorpcji zastosowanego zanieczyszczenia organicznego z wody była większa, w przypadku materiałów węglowych otrzymanych z mieszaniny BMC/PET oraz MgO/PET (Rysunek 24 c, Rysunek 24 d). Można tutaj także zauważyć, wyraźniejszy wpływ udziału wagowego związku magnezu w mieszaninie wyjściowej na zdolność adsorpcyjną roztworu fenolu. W porównaniu z materiałami otrzymanymi z mieszaniny związek magnezu/PET, komercyjny węgiel aktywny CWZ-35 (Rysunek 24 a) wykazał wyższą skuteczność usuwania użytego zanieczyszczenia.

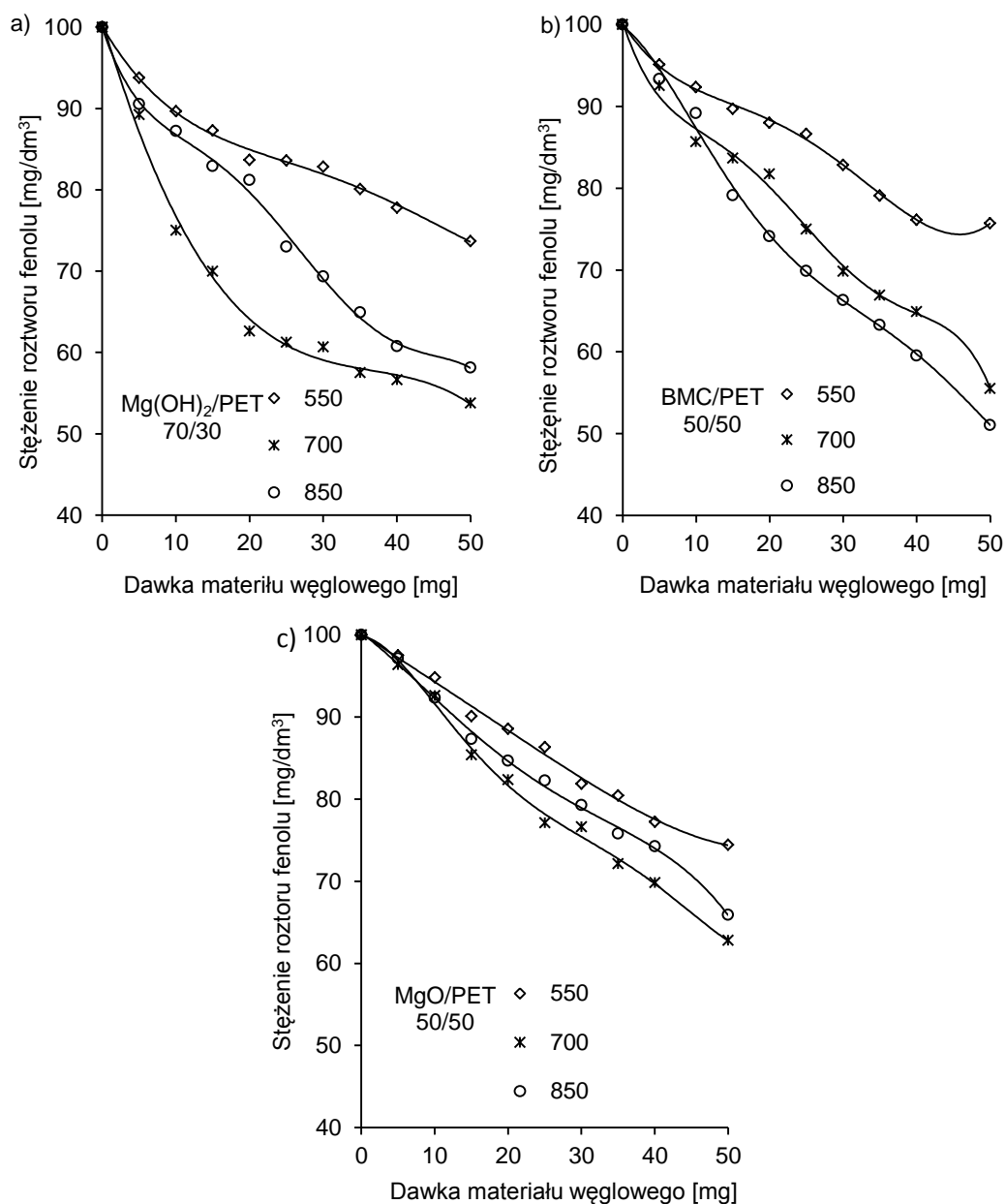


Rysunek 24. Adsorpcja fenolu z wodnego roztworu na a) komercyjnym węglu aktywnym CWZ-35, karbonizacie z PET; węglach aktywnych otrzymanych w 850 °C z mieszaniny b) $Mg(OH)_2/PET$, c) BMC/PET , d) MgO/PET

Adsorpcyjne usuwanie zanieczyszczeń wodnych za pomocą węgla aktywnych zależy od ich powierzchni właściwej oraz objętości i rozmiaru porów. W przypadku adsorpcji zastosowanego w badaniach roztworu fenolu, udział mikroporów w materiale węglowym odgrywa znaczącą rolę^[104]. Jak wynika z danych przedstawionych w Tabeli 8, materiały węglowe otrzymane z mieszanin wyjściowych ($Mg(OH)_2/PET$, BMC/PET , MgO/PET) karbonizowanych w 850 °C, charakteryzowały się zbliżonym udziałem mikroporów, z niewielką tendencją wzrostową powierzchni i objętości mikroporów wraz z udziałem związku magnezu w mieszaninie wyjściowej. Tendencja ta

przekłada się na zbliżoną zdolność adsorpcyjną materiałów węglowych względem roztworu fenolu (Rysunek 24). Niska zdolność adsorpcyjna karbonizatu PET względem fenolu, przekłada się na jego bardzo małą powierzchnię i objętością mikroporów (Tabela 8).

Skuteczność procesu adsorpcji roztworu fenolu na porowatych materiałach węglowych rosła wraz z temperaturą karbonizacji mieszaniny wyjściowej (Rysunek 25).



Rysunek 25. Adsorpcja fenolu z wodnego roztworu na węglach aktywnych otrzymanych w różnych temperaturach mieszaniny a) Mg(OH)₂/PET, b) BMC/PET, c) MgO/PET

Materiały węglowe otrzymane w temperaturze 550 °C wykazały najmniejszy stopień usunięcia fenolu (Rysunek 25), w stosunku do materiałów otrzymanych w 700 i 850 °C.

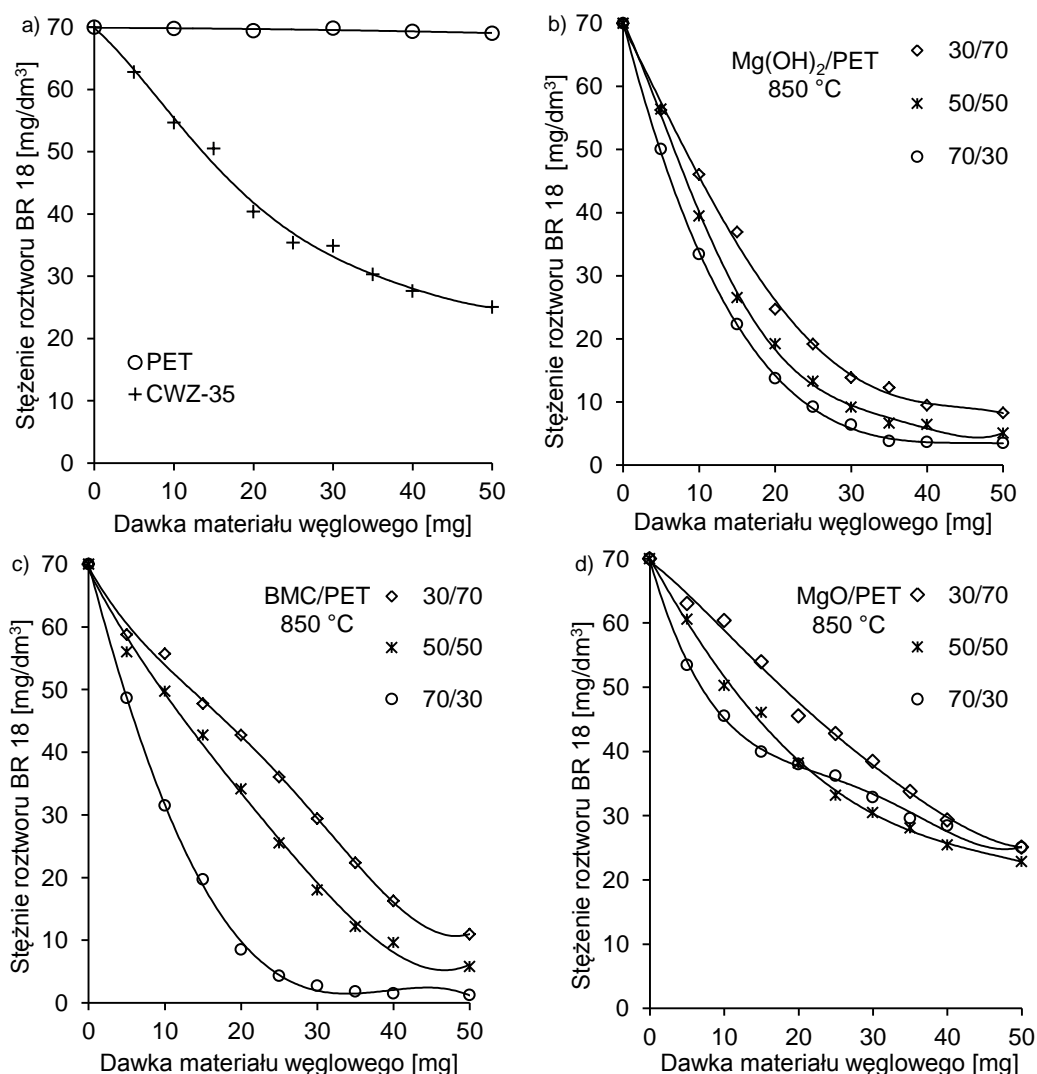
Tendencja ta wynika, że wzrostu powierzchni i objętości mikroporów wraz z temperaturą karbonizacji materiałów wyjściowych (Tabela 8).

6.6.2 Usuwanie barwników z wody

Skuteczność adsorpcji w dużym stopniu jest uzależniona od wielkości cząsteczek adsorbentu i struktury porowatej adsorbentu. Użyte w badaniach adsorbenty węglowe charakteryzowały się dużym objętością mezoporów (Tabela 8). W celu określenia zdolności adsorpcyjnej materiałów węglowych względem zanieczyszczeń o większej masie cząsteczkowej, przeprowadzono szereg pomiarów adsorpcji kationowego BR 18 (Rysunek 26, Rysunek 27) oraz anionowego RR 198 (Rysunek 28, Rysunek 29) barwnika.

Efektywność usuwania tych substancji organicznych zależała zarówno od udziału wagowego związku magnezu w mieszaninie wyjściowej (Rysunek 26, Rysunek 28) jak i od temperatury karbonizacji (Rysunek 27, Rysunek 29).

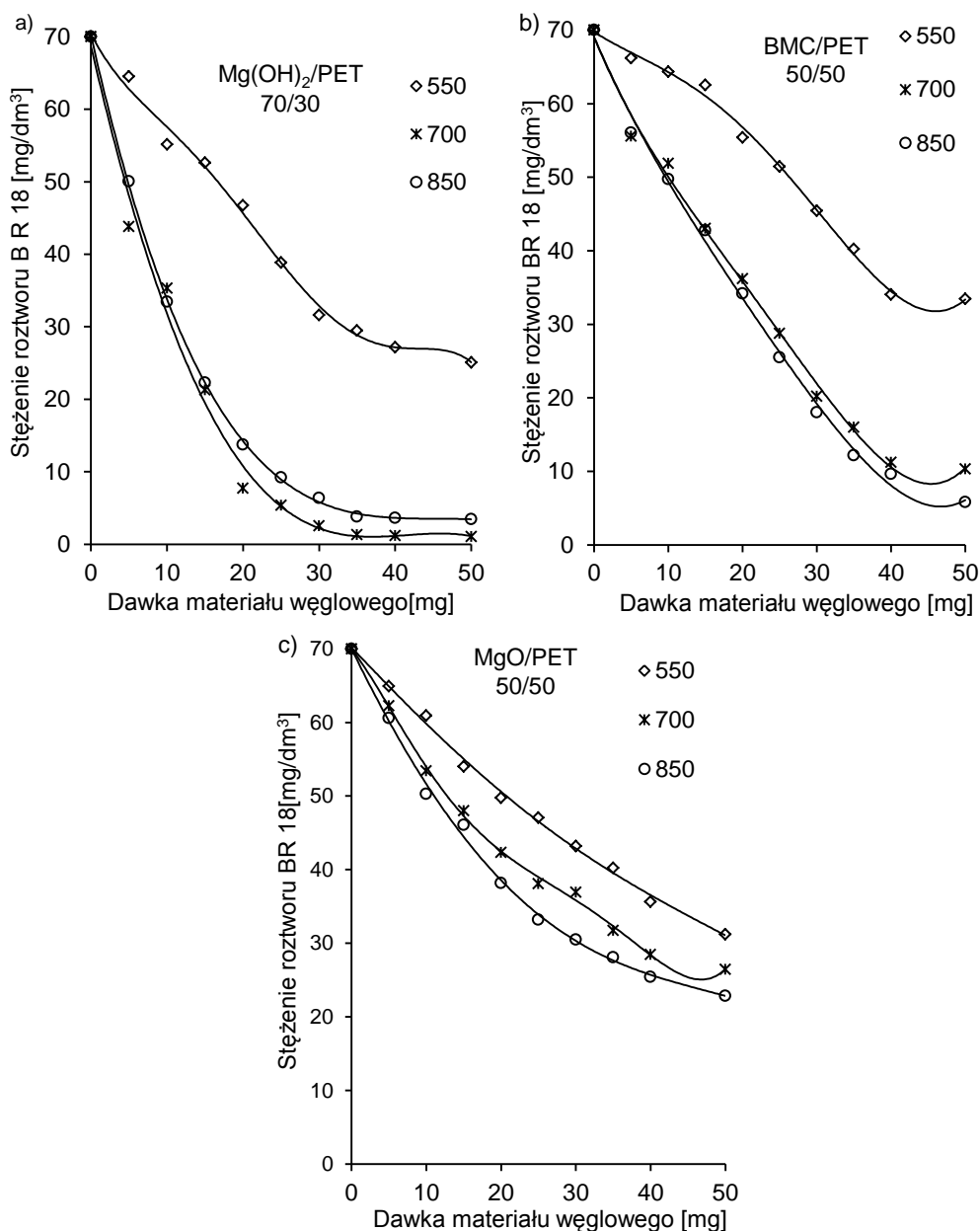
Materiały węglowe otrzymane z mieszaniny niestabilnego termicznie związku magnezu ($Mg(OH)_2$, BMC) z PET charakteryzują się wiele wyższym stopniem usunięcia barwnika BR18 z roztworu (Rysunek 26 b, Rysunek 26 c) niż węgle aktywne otrzymane z mieszaniny MgO/PET (Rysunek 26 d). Ponadto, w przypadku materiałów otrzymanych z mieszaniny $Mg(OH)_2/PET$, BMC/PET zauważalny jest wyraźny wpływ udziału związku magnezu w mieszaninie wyjściowej na proces adsorpcji roztworu barwnika (Rysunek 26 b, Rysunek 26 c).



Rysunek 26. Adsorpcja BR 18 z wodnego roztworu na: a) komercyjnym węglu aktywnym CWZ-35, karbonizację z PET; węglach aktywnych otrzymanych w 850 °C z mieszaniny: b) Mg(OH)₂/PET, c) BMC/PET, d) MgO/PET

Istnieje powiązanie pomiędzy parametrami struktury porowatej (Tabela 8), a przeprowadzonym procesem adsorpcji na materiałach węglowych względem roztworu BR 18 (Rysunek 26, Rysunek 27). W przypadku materiałów zawierających w mieszaninie wyjściowej związek magnezu niestabilnie termicznie, można zauważyć wyraźny wzrost powierzchni i objętości mezoporów wraz ze zwiększaniem jego udziału w mieszaninie wyjściowej. Zwiększenie udziału MgO w mieszaninie wyjściowej oraz wzrost temperatury karbonizacji nie wpłynął tak znacząco na rozwój parametrów struktury porowatej zarówno w obszarze mikro-, jak i mezoporów otrzymanych materiałów (Tabela 8). Dlatego też, mezoporowatość materiałów węglowych jest tu kluczowym czynnikiem wpływającym na przebieg procesu adsorpcji względem

roztworu barwnika. Analogiczną tendencję można zaobserwować w przypadku materiałów otrzymanych w zakresie temperatur od 550 °C do 850 °C. Materiały węglowe karbonizowane w 550 °C charakteryzujących się stosunkową małą powierzchnią i objętością mezoporów, co przekłada się na mniejszy stopień usunięcia zanieczyszczenia (Rysunek 27).

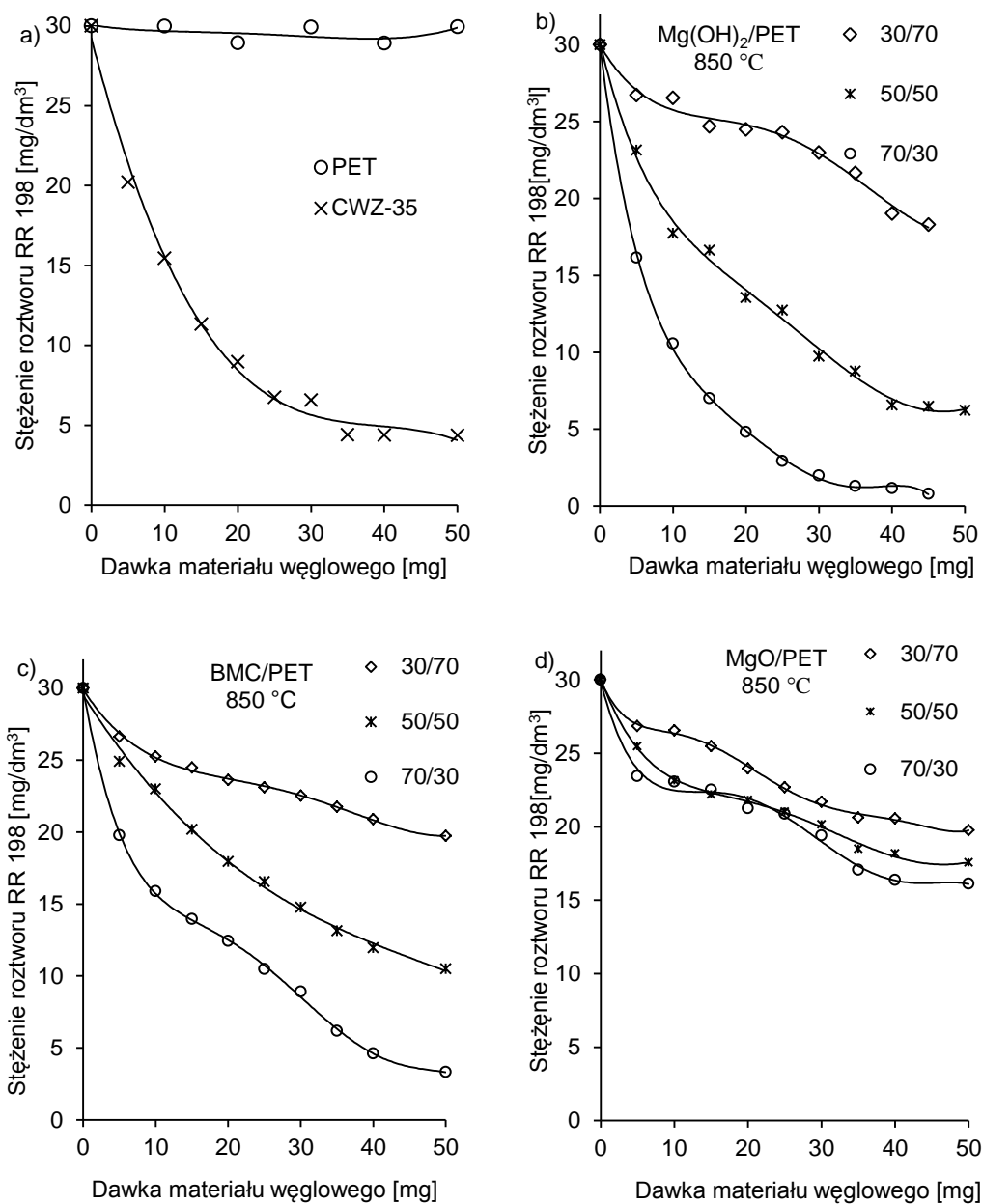


Rysunek 27. Pomiar adsorpcji BR 18 z wodnego roztworu na węglach aktywnych otrzymanych w różnych temperaturach z mieszaniny: a) Mg(OH)₂/PET, b) BMC/PET, c) MgO/PET

Natomiast w przypadku materiałów otrzymanych z mieszaniny BMC/PET oraz Mg(OH)₂/PET zauważa się zwiększenie adsorpcji roztworu BR 18 wraz ze wzrostem

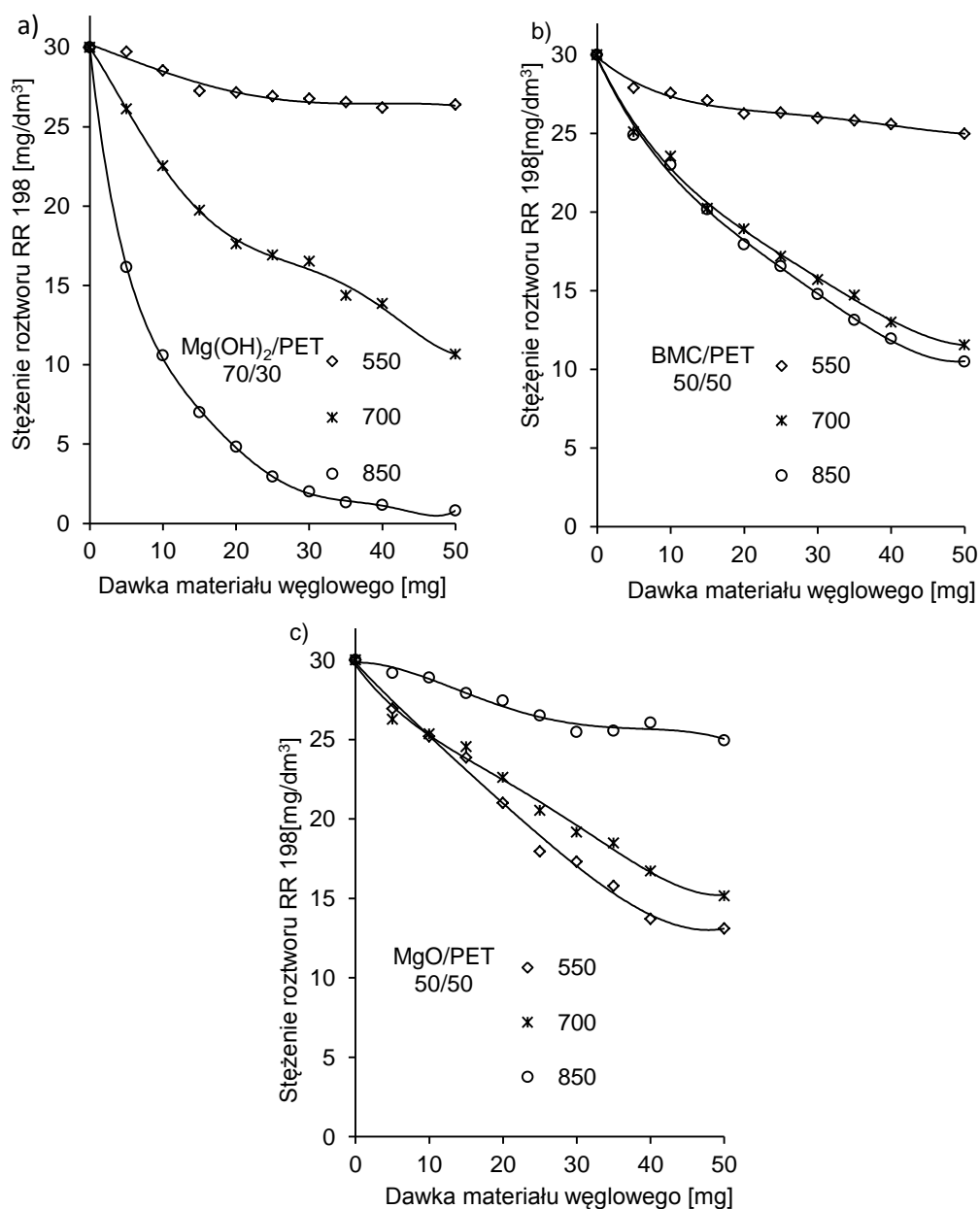
temperatury karbonizacji mieszaniny wyjściowej (Rysunek 27 a, b). Tendencja ta wynika ze znacznie większego udziału mezoporów w powyższych materiałach (Tabela 8).

Pomimo dużej różnicy w masach cząsteczkowych barwników, zaobserwowano podobną tendencję w usunięciu barwnika RR 198, jak w przypadku BR 18. Materiały węglowe otrzymane z mieszaniny MgO/PET usuwają RR 198 najmniej efektywnie. Materiał ten charakteryzuje się dość niską objętością i powierzchnią mezoporów (Tabela 8), co przekłada się na słabszą zdolność adsorpcyjną roztworu barwnika. Zdolność adsorpcyjna węgla aktywnych otrzymanych z mieszaniny Mg(OH)₂/PET lub BMC/PET względem roztworu barwnika RR 198, ulega wyraźnemu wzrostowi wraz ze zwiększeniem udziału wagowego związku magnezu w mieszaninie wyjściowej.



Rysunek 28. Adsorpcja RR 198 z wodnego roztworu na: a) komercyjnym węglu aktywnym CWZ-35, karbonizacie z PET; węglach aktywnych otrzymanych w 850 °C z mieszaniny: b) Mg(OH)₂/PET, c) BMC/PET, d) MgO/PET

Jak wynika z danych przedstawionych w Tabeli 8, materiały węglowe otrzymane z mieszaniny wyjściowej karbonizowanej w 850 °C, charakteryzowały się największą powierzchnią i objętością mezoporów, co sprzyja adsorpcji adsorbatów o dużej masie cząsteczkowej, jak barwnika RR 198 (Rysunek 28, Rysunek 29).



Rysunek 29. Adsorpcja RR 198 z wodnego roztworu na węglach aktywnych otrzymanych w różnych temperaturach z mieszaniny: a) Mg(OH)₂/PET, b) BMC/PET, c) MgO/PET

Najmniejszy udział mezoporów w strukturze badanych adsorbentów wykazały węgle aktywne otrzymane w temperaturze 550 °C, z tego względu wykazują się najmniejszą zdolnością w usuwaniu zanieczyszczenia (RR198) (Rysunek 29).

W przypadku komercyjnego węgla CWZ-35, stopień usunięcia obu zastosowanych roztworów barwnika jest słabszy od materiałów węglowych otrzymanych w 850 °C. Wynika to, z mniejszego udziału mezoporów w strukturze komercyjnego materiału (Tabela 8). Adsorbent w postaci karbonizatu z PET, wykazał nikłą zdolność adsorpcyjną względem zastosowanych roztworów adsorbatów (Rysunek 28 a).

7. Wnioski

1. Zwęglanie poli(tereftalanu etylenu) w mieszaninie z wybranymi związkami magnezu prowadziło do otrzymania biomodalnych (mikro/mezoporowatych) materiałów węglowych.

2. Niezależnie od zastosowanego w mieszaninie wyjściowej z PET niestabilnego termicznie związku magnezu, po zakończonym procesie karbonizacji otrzymany produkt pośredni zawiera materiał węglowy i tlenek magnezu.

3. Woda i ditlenek węgla tworzące się wskutek rozkładu $Mg(OH)_2$ i BMC aktywują in situ karbonizat tworzący się z PET, a tym samym stanowią czynnik porotwórczy, głównie mikroporotwórczy.

4. Tlenek magnezu obecny w karbonizacie sprzyja tworzeniu się mezoporów w produkcie.

5. Na strukturę porowatą otrzymanych adsorbentów węglowych wpływały przede wszystkim:

- rodzaj zastosowanego związku magnezu w mieszaninie wyjściowej z PET;
- udział wagowy związku magnezu w mieszaninie wyjściowej;
- temperatura karbonizacji.

6. Znaczny udział mikroporów i mezoporów w strukturze otrzymanych materiałów węglowych, przekłada się na efektywną adsorpcję modelowych zanieczyszczeń wody o szerokim zakresie mas cząsteczkowych.

7. Uzyskiwane materiały węglowe wykazywały częściową okluzję gazowych produktów rozkładu użytych związków magnezu, co może mieć istotny wpływ na poprawność wyznaczenia wydajności procesu.

Spis rysunków

Rysunek 1. Model budowy węgla aktywnego	6
Rysunek 2. Proponowany proces technologiczny otrzymywania wysoce porowatych materiałów	12
Rysunek 3. Kontrola struktury porowatej materiałów proces aktywacji węgla formowanego z PET w polimerowych metodą „blending”	15
Rysunek 4. Widmo absorpcyjne UV-Vis: a) fenolu, b) czerwieni anilinowej (BR 18), c) czerwieni reaktywnej (RR 198)	29
Rysunek 5. Schemat otrzymywania materiału węglowego	33
Rysunek 6. Termogram dla czystego poli(teraftalanu etylenu)	39
Rysunek 7. Termogram dla czystego $Mg(OH)_2$ oraz mieszaniny wyjściowej $Mg(OH)_2/PET$ (30/70, 50/50, 70/30)	40
Rysunek 8. Dyfraktogram XRD przykładowego materiału węglowego otrzymanego z mieszaniny $Mg(OH)_2/PET$ kalcynowanego w temperaturze 550 °C	40
Rysunek 9. Termogram dla czystego BMC oraz mieszaniny wyjściowej BMC/PET (30/70, 50/50, 70/30)	42
Rysunek 10. Dyfraktogramy XRD materiałów węglowych otrzymanych z mieszaniny BMC/PET 50/50 kalcynowanych w temperaturze 550 °C i 700 °C	42
Rysunek 11. Termogram mieszaniny wyjściowej MgO/PET (30/70, 50/50, 70/30)	43
Rysunek 12. Dyfraktogramy XRD materiału węglowego otrzymanego z mieszaniny MgO/PET kalcynowanej w temperaturze 850 °C	44
Rysunek 13. Izotermy adsorpcji/desorpcji N_2 w 77 K: a) karbonizatu z PET; b) komercyjnego węgla CWZ-35	45
Rysunek 14. Izotermy adsorpcji/desorpcji N_2 w 77 K węgla aktywnych otrzymanych z mieszaniny: a) $Mg(OH)_2/PET$ (30,70, 50/50, 70/30) w temperaturze 850 °C; b) $Mg(OH)_2/PET$ (70/30) w zakresie temperatur 550 °C – 850 °C	46
Rysunek 15. Izotermy adsorpcji/desorpcji N_2 w 77 K węgla aktywnych otrzymanych z mieszaniny: a) BMC/PET (30,70, 50/50, 70/30) w temperaturze 850 °C; b) BMC/PET (50/50) w zakresie temperatur 550 °C – 850 °C	46
Rysunek 16. Izotermy adsorpcji/desorpcji N_2 w 77 K węgla aktywnych otrzymanych z mieszaniny: a) MgO/PET (30,70, 50/50, 70/30) w temperaturze 850 °C; b) MgO/PET (50/50) w zakresie temperatur 550 °C – 850 °C	47

Rysunek 17. Funkcja rozkładu objętości porów wyznaczona metodą BJH dla węgla aktywnych otrzymanych z mieszaniny: a) BMC/PET (30/70, 50/50, 70/30) 850 °C, b) BMC/PET 50/50 (550 °C – 850 °C), c) Mg(OH) ₂ /PET (30/70, 50/50, 70/30) 850 °C), 70/30 (550 °C), d) MgO/PET 30/70 (700 °C), 50/50 (700 °C, 850 °C).....	51
Rysunek 18. Krzywe TG PET, BMC oraz mieszaniny BMC/PET 50/50	54
Rysunek 19. Analiza TPD dla materiału węglowego otrzymanego z mieszaniny BMC/PET 50/50 700 °C.....	55
Rysunek 20. Analiza TPD dla materiałów węglowych otrzymanych z mieszanin: a) Mg(OH) ₂ /PET 30/70, b) Mg(OH) ₂ /PET 70/30 700 °C	56
Rysunek 21. Analiza TPD dla materiału węglowego otrzymanego z mieszaniny MgO/PET 50/50 po pirolizie w 700 °C	56
Rysunek 22. Proponowany mechanizm tworzenia porów w materiale węglowym	58
Rysunek 23. Dekonwolucja pasma C (1s) w widmie XPS dla materiałów węglowych otrzymanych z mieszaniny: a) BMC/PET, b) MgO/PET	60
Rysunek 24. Adsorpcja fenolu z wodnego roztworu na a) komercyjnym węglu aktywnym CWZ-35, karbonizacie z PET; węglach aktywnych otrzymanych w 850 °C z mieszaniny b) Mg(OH) ₂ /PET, c) BMC/PET, d) MgO/PET	66
Rysunek 25. Adsorpcja fenolu z wodnego roztworu na węglach aktywnych otrzymanych w różnych temperaturach mieszaniny a) Mg(OH) ₂ /PET, b) BMC/PET, c) MgO/PET	67
Rysunek 26. Adsorpcja BR 18 z wodnego roztworu na: a) komercyjnym węglu aktywnym CWZ-35, karbonizacie z PET; węglach aktywnych otrzymanych w 850 °C z mieszaniny: b) Mg(OH) ₂ /PET, c) BMC/PET, d) MgO/PET	69
Rysunek 27. Pomiar adsorpcji BR 18 z wodnego roztworu na węglach aktywnych otrzymanych w różnych temperaturach z mieszaniny: a) Mg(OH) ₂ /PET, b) BMC/PET, c) MgO/PET	70
Rysunek 28. Adsorpcja RR 198 z wodnego roztworu na: a) komercyjnym węglu aktywnym CWZ-35, karbonizacie z PET; węglach aktywnych otrzymanych w 850 °C z mieszaniny: b) Mg(OH) ₂ /PET, c) BMC/PET, d) MgO/PET	72

Rysunek 29. Adsorpcja RR 198 z wodnego roztworu na węglach aktywnych
otrzymanych w różnych temperaturach z mieszaniny: a) $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{PET}$,
b) BMC/PET, c) MgO/PET 73

Spis tabel

Tabela 1. Wpływ prekursorów tlenku magnezu na rozwój struktury porowatej materiałów węglowych	16
Tabela 2. Ponowne wykorzystanie prekursora MgO	17
Tabela 3. Zastosowane związki magnezu	30
Tabela 4. Modelowe zanieczyszczenia organiczne	30
Tabela 5. Jakościowy i ilościowy skład mieszanin wyjściowych stosowanych w badaniach.....	31
Tabela 6. Równania krzywych kalibracji wyznaczonych dla poszczególnych adsorbatów	37
Tabela 7. Wykaz materiałów poddanych analizie termogravimetrycznej	38
Tabela 8. Parametry strukturalne materiałów węglowych wyznaczone na podstawie niskotemperaturowych izoterm adsorpcji/desorpcji azotu	48
Tabela 9. Średnia wielkość krystalitów MgO materiałów węglowych otrzymanych z mieszaniny BMC/PET i MgO/PET karbonizowanych w różnym zakresie temperatur.....	52
Tabela 10. Dekonwolucja pasma C (1s) w widmie XPS dla materiałów węglowych otrzymanych z mieszaniny BMC/PET, MgO/PET	59
Tabela 11. Wydajność węglowa materiałów otrzymanych w wyniku ogrzewania mieszaniny PET z różnymi związkami magnezu	63

Streszczenie

Głównym celem niniejszej rozprawy doktorskiej było opracowanie jednoetapowej metody otrzymywania porowatych materiałów węglowych bimodalnych, z pominięciem klasycznego etapu aktywacji fizycznej. Jako surowce stosowano mieszaniny poli(tereftalan etylenu) (prekursor węgla) z różnymi związkami magnezu, ulegającymi rozkładowi termicznemu z wydzieleniem produktów gazowych będących typowymi czynnikami aktywującymi (CO_2 , para wodna). Tlenek magnezu zawarty w produkcie odmywano roztworem kwasu. Stałą pozostałość stanowiły wysoce porowate materiały węglowe o powierzchni właściwej do $2000 \text{ m}^2/\text{g}$ charakteryzujące się znaczną powierzchnią zarówno mikroporów jak i mezoporów. Wykazano, że struktura porowata otrzymanych materiałów zależy od udziału wagowego związku magnezu w mieszaninie wyjściowej, jego rodzaju i od temperatury karbonizacji. Określono wpływ produktów rozkładu użytych związków magnezu (stałego – tlenek magnezu i gazowych – $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$) na rozwój porowatości otrzymanych węgla aktywnych. Zaproponowano również mechanizm tworzenia porów w badanych materiałach węglowych. Dowiedziono, że odpowiedni dobór jakościowy i ilościowy reagentów oraz temperatury procesu otrzymywania stwarza możliwość kontrolowania struktury porowatej otrzymywanych adsorbentów.

Dowiedziono, że uzyskiwane materiały węglowe wykazywały częściową okluzję gazowych produktów rozkładu użytych związków magnezu i potwierdzono wpływ tego zjawiska na poprawność wyznaczenia wydajności procesu.

W pracy zawarto wyniki badań adsorpcji modelowych związków organicznych (fenol, czerwień anilinowa, czerwień reaktywna) o zróżnicowanych masach cząsteczkowych na otrzymanych materiałach węglowych. Potwierdzono, że znaczny udział mikroporów i mezoporów w strukturze otrzymanych materiałów węglowych, przekłada się na efektywną adsorpcję modelowych zanieczyszczeń wody o szerokim zakresie mas cząsteczkowych.

Abstract

The main aim of the presented PhD dissertation was the preparation of bimodal porous carbons in a one-step process through heating of suitable materials in inert atmosphere but without physical activation. The raw materials used were (poly(ethylene terephthalate) (carbon precursor) in a mixture with suitable magnesium compounds. The latter were thermally unstable and decomposed during heating releasing gases (CO_2 and/or H_2O) normally used as activating agents. Magnesium oxide contained in the product left after heating was washed out using acid solution. Remained carbon residues were highly porous carbons revealing high specific surface area (up to $\sim 2000 \text{ m}^2/\text{g}$) with considerable contribution of micropores and mesopores. It was proved that the porous structure of the carbons strongly depended from the qualitative and quantitative composition of the magnesium compounds/PET mixtures and as well as the temperature of carbonization process. Effect of MgO and $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ released in situ on the development of porosity is studied. On the basis of the obtained results the pore creation mechanism in the magnesium compound/PET system was proposed. It is proved that pore structure of the prepared materials can be controlled to some extent by varying preparation conditions and composition of the raw mixtures. As confirmed by additional experiments, partial occlusion of the gaseous products of the magnesium compounds decomposition process, may cause to improper estimation of carbon yield. The thesis contains results confirming suitability of the porous carbons for adsorption of model contaminants (phenol, Basic Red 18, and Reactive Red 198). As found significant, microporosity and mesoporosity of the studied materials makes them suitable for adsorption of adsorbates of wide range molecular weights.

Wykaz literatury cytowanej

- ¹ B. H. Hameed, A. A. Rahman, Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from biomass material, *Journal of Hazardous Materials* 160 (2008) 576 – 581
- ² M. A. Lillo-Ródenas, A. J. Fletcher, K. M. Thomas, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, Competitive adsorption of a benzene-toluene mixture on activated carbons at low concentration, *Carbon* 44 (2006) 1455 – 1463
- ³ S. Sumathi, S. Bhatia, K. T. Lee, A. R. Mohamed, Adsorption isotherm models and properties of SO₂ and NO removal by palm shell activated carbon supported with cerium (Ce/PSAC), *Chemical Engineering Journal* 162 (2010) 194 – 200
- ⁴ Q. Wen, C. Li, Z. Cai, W. Zhang, H. Gao, L. Chen, G. Zeng, X. Shu, Y. Zhao, Study on activated carbon derived from sewage sludge for adsorption of gaseous formaldehyde, *Bioresource Technology* 102 (2011) 942 – 947
- ⁵ M. P. Cal, M. J. Rood, S. M. Larson, Removal of VOCs from humidified gas streams using activated carbon cloth, *Gas Separation & Purification* 10 (1996) 117 – 121
- ⁶ T. Nakai, S. N. Kartal, T. Hata, Y. Imamura, Chemical characterization of pyrolysis liquids of wood-based composites and evaluation of their bio-efficiency, *Building and Environment* 42 (2007) 1236 – 1241
- ⁷ H. Benaddi, D. Legras, J. N. Rouzaud, F. Beguin, Influence of the atmosphere in the chemical activation of wood by phosphoric acid, *Carbon* 36 (1998) 306 – 309
- ⁸ M. Jasińko-Hałat, K. Kędzior, Comparison of molecular sieve properties in microporous chars from low-rank bituminous coal activated by steam and carbon dioxide, *Carbon* 43 (2005) 944 – 953
- ⁹ L. Ballice, R. Reimert, Temperature-programmed co-pyrolysis of Turkish lignite with polypropylene, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 65 (2002) 207 – 219
- ¹⁰ A. Aygun, S. Yenisoy-Karakasb, I. Duman, Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties, *Microporous and Mesoporous Materials* 66 (2003) 189 – 195
- ¹¹ W. T. Tsai, M. K. Lee, Y. M. Chang, Fast pyrolysis of rice straw, sugarcane bagasse and coconut shell in an induction-heating reactor, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 76 (2006) 230 – 237

- ¹² F. Lian, B. Xing, L. Zhu, Comparative study on composition, structure, and adsorption behavior of activated carbons derived from different synthetic waste polymers, *Journal of Colloid and Interface Science* 360 (2011) 725 – 730
- ¹³ Q. Wang, X. Liang, W. Qiao, C. Liu, X. Liu, L. Zhan, L. Ling, Preparation of polystyrene-based activated carbon spheres with high surface area and their adsorption to dibenzothiophene, *Fuel Processing Technology* 90 (2009) 381 – 387
- ¹⁴ R. C. Bansal, M. Goyal, *Adsorpcja na węglu aktywnym*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa (2009)
- ¹⁵ J. Nawrocki, *Uzdatnianie wody: procesy fizyczne i biologiczne*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa (2010)
- ¹⁶ H. Marsh, F. Rodriguez-Reinoso, *Activated Carbon*, Elsevier Science & Technology Books, Oxford (2006)
- ¹⁷ H. Jasińska, A. Świątkowski, J. Choma, *Węgiel aktywny*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa (1985)
- ¹⁸ D. M. Mackay, P. V. Roberts, The influence of pyrolysis conditions on the subsequent gasification of lignocellulosic chars, *Carbon* 20 (1982) 105 – 111
- ¹⁹ W. M. A. W. Daud, W. S. W. Ali, M. Z. Sulaiman, The effects of carbonization temperature on pore development in palm-shell-based activated carbon, *Carbon* 38 (2000) 1925 – 1932
- ²⁰ A. Marcilla, M. Asensio, I. Martin-Gullón, Influence of the carbonization heating rate on the physical properties of activated carbons from a sub-bituminous coal, *Carbon* 34 (1996) 449 – 456
- ²¹ A. C. Lua, T. Yand, J. Gou, Effects of pyrolysis conditions on the properties of activated carbons prepared from pistachio-nut shells, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 72 (2004) 279 – 287
- ²² G. San Miguel, G. D. Fowler, C. J. Sollars, A study of the characteristics of activated carbons produced by steam and carbon dioxide activation of waste tyre rubber, *Carbon* 41 (2003) 1009 – 1016
- ²³ G. San Miguel, G. D. Fowler, C. J. Sollars, A study of the characteristics of activated carbons produced by steam and carbon dioxide activation of waste tyre rubber, *Carbon* 41 (2003) 1009 – 1016

- ²⁴ C. Bouchelta, M. S. Medjram, O. Bertrand, J. P. Bellat, Preparation and characterization of activated carbon from date Stones by physical activation with steam, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 82 (2008) 70 – 77
- ²⁵ M. L. Sekirifa, M. Hadj-Mahammed, S. Pallier, L. Baameur, D. Richard, A. H. Al.-Dujaili, Preparation and characterization of an activated carbon from a date Stones variety by physical activation with carbon dioxide, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 99 (2013) 155 – 160
- ²⁶ M. Paderewski, *Adsorpcja i adsorbenty*, Politechnika Szczecińska, Szczecin (1982)
- ²⁷ Ö. Şahin, C. Saka, Preparation and characterization of activated carbon from acorn shell by physical activation with H₂O–CO₂ in two-step pretreatment, *Bioresource Technology* 136 (2013) 163 – 168
- ²⁸ M. Ahmedna, W. E. Marshall, R. M. Rao, Surface properties of granular activated carbons from agricultural by-products and their effects on raw sugar decolorization, *Bioresource Technology* 71 (2000) 103 – 112
- ²⁹ S. Guo, J. Peng, W. Li, K. Yang, L. Zhang, S. Zhang, H. Xia, Effects of CO₂ activation on porous structures of coconut shell-based activated carbons, *Applied Surface Science* 255 (2009) 8443 – 8449
- ³⁰ K. Fu, Q. Yue, B. Gao, Y. Sun, L. Zhu, Preparation, characterization and application of lignin-based activated carbon from black liquor lignin by steam activation, *Chemical Engineering Journal* 228 (2013) 1074 – 1082
- ³¹ M. Molina-Sabio, M. Gonzalez, F. Rodriguez-Reinoso, A. Sepulveda-Escribano, Effect of steam and carbon dioxide activation in the micropore size distribution of activated carbon, *Carbon* 34 (1996) 505 – 509
- ³² K. Laszlo, E. Tombacz, K. Josepovits, Effect of activation on the surface chemistry of carbons from polymer precursors, *Carbon* 39 (2001) 1217 – 1228
- ³³ M. T. Izquierdo, A. Martínez de Yuso, B. Rubio, M. R. Pino, Conversion of almond shell to activated carbons: Methodical study of the chemical activation based on an experimental design and relationship with their characteristics, *Biomass and Bioenergy* 35 (2011) 1235 – 1244
- ³⁴ J. Hayashia, A. Kazehayaa, K. Muroyamaa, A. P. Watkinson, Preparation of activated carbon from lignin by chemical activation, *Carbon* 38 (2000) 1873 – 1878
- ³⁵ J. Hayashia, A. Kazehayaa, K. Muroyamaa, A. P. Watkinson, Preparation of activated carbon from lignin by chemical activation, *Carbon* 38 (2000) 1873 – 1878

- ³⁶ N. Yalçın, V. Sevinç, Studies of the surface area and porosity of activated carbons prepared from rice husks, *Carbon* 38 (2000) 1943 – 1945
- ³⁷ A. H. Basta, V. Fierro, H. El-Saied, A. Celzard, 2-Steps KOH activation of rice straw: An efficient method for preparing high-performance activated carbons, *Bioresource Technology* 100 (2009) 3941 – 3947
- ³⁸ R. L. Tseng, Physical and chemical properties and adsorption type of activated carbon prepared from plum kernels by NaOH activation, *Journal of Hazardous Materials* 147 (2007) 1020 – 1027
- ³⁹ L. Y. Hsu, H. Teng, Influence of different chemical reagents on the preparation of activated carbons from bituminous coal, *Fuel Processing Technology* 64 (2000) 155 – 166
- ⁴⁰ A. Heidari, H. Younesi, A. Rashidi, A. A. Ghoreyshi, Adsorptive removal of CO₂ on highly microporous activated carbons prepared from *Eucalyptus camaldulensis* wood: Effect of chemical activation, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* <http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2013.06.007> (2013)
- ⁴¹ F. Caturla, M. Molina-Sabio, F. Rodríguez-Reinoso, Preparation of activated carbon by chemical activation with ZnCl₂, *Carbon* 29 (1991) 999 – 1007
- ⁴² M. Jagtoyen, M. Thwaites, J. Stencil, B. McEnaney, F. Derbyshire, Adsorbent carbon synthesis from coals by phosphoric acid activation, *Carbon* 30 (1992) 1089 – 1096
- ⁴³ K. Kierzak, M. Król, H. Machnikowska, G. Gryglewicz, J. Machnikowski, Aktywacja alkaliarni – możliwości i ograniczenia, *Węgiel Aktywny w Ochronie Środowiska i Przemysle* (2008) 198 – 206
- ⁴⁴ F. Lian, B. Xing, L. Zhu, Comparative study on composition, structure, and adsorption behaviour of activated carbons derived from different synthetic waste polymers, *Journal of Colloid and Interface Science* 360 (2011) 725 – 730
- ⁴⁵ J. Choma, M. Kloske, Otrzymywanie i właściwości impregnowanych węgli aktywnych, *Ochrona Środowiska* 2 (1999) 1 – 17
- ⁴⁶ H. Teng, T. S. Yeh, L. Y. Hsu, Preparation of activated carbon from bituminous coal with phosphoric acid activation, *Carbon* 36 (1998) 1387 – 1395
- ⁴⁷ A. Ahmadpour, D. D. Do, The preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation, *Carbon* 34 (1996) 471 – 479

- ⁴⁸ M. Molina-Sabio, F. Rodríguez-Reinoso, F. Caturla, M. J. Sellés, Development of porosity in comined phosphoric acid – carbon dioxide activation, *Carbon* 34 (1996) 457 – 462
- ⁴⁹ N. V. Sych, N. T. Tsyba, V. V. Strelko, Effect of combined activation on preparation of high porous active carbons from granulated post-consumer polyethyleneterephthalate, *Applied Surface Science* 252 (2006) 8062 – 8066
- ⁵⁰ M. A. Ahmad, W.M.A. wan Daud, M.K. Aroua, Adsorption kinetics of various gases in carbon molecular sieves (CMS) produced from palm shell, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 312 (2008) 131 – 135
- ⁵¹ W. M. A. wan Daud, M. A. Ahmad, M. K. Aroua, Carbon molecular sieves from palm shell: Effect of the benzene deposition Times on gas separation properties, *Separation and Purification Technology* 57 (2007) 289 – 293
- ⁵² O. N. Baklanova, G. V. Plaksin, V. A. Drozdov, V. K. Duyakin, N. V. Chesnokov, B. N. Kuznetsov, Preparation of microporous sorbents from cedar nuthells and hydrolytic lignin, *Carbon* 41 (2003) 1793 – 1800
- ⁵³ A. A. Lizzo, M. Rostam-Abadi, Production of carbon molecular sieves from Illinois coal, *Fuel Processing Technology* 34 (1993) 97 – 122
- ⁵⁴ T. Kyotani, T. Nagai, S. Inoue, A. Tomita, Formation of new type of porous carbon by carbonization in zeolite nanochannels, *Chemistry of Materials* 9 (1997) 609 – 615
- ⁵⁵ P. X. Hou, T. Yamaguchi, H. Orikasa, T. Kyotani, An easy method for the synthesis of ordered microporous carbons by the template technique, *Carbon* 43 (2005) 2618 – 2641
- ⁵⁶ J. S. Lee, S. H. Joo, R. Ryoo, Synthesis of mesoporous silicas of controlled pore w all thickness and their replication to ordered nanoporous carbons with various pore dimensions, *Journal of the American Chemical Society* 12 (2002) 1156 – 1157
- ⁵⁷ N. Patel, K. Okabe, A. Oya, Designing carbon materials with unique shapes using polimer blending and coating techniques, *Carbon* 40 (2002) 315 – 320
- ⁵⁸ E. Yasuda, M. Inagaki, K. Kaneko, M. Endo, A. Oya, Y. Tanabe, *Carbon Alloys, Novel Concepts to Develop Carbon Science and Technology*, Elsevier Science, Oxford (2003)
- ⁵⁹ M. Inagaki, H. Miura, H. Konno, A new simple process for carbon coating of ceramic particles using poly(vinyl chloride), *Journal of the European Ceramic Society* 18 (1998) 1011 – 1015

- ⁶⁰ M. Inagaki, S. Kobayashi, F. Kojin, N. Tanaka, T. Morishita, B. Tryba, Pore structure of carbon coated on ceramic particles, *Carbon* 42 (2004) 3153 – 3158
- ⁶¹ T. Morishita, T. Tsumura, M. Toyoda, J. Przepiórski, A. W. Morawski, H. Konno, M. Inagaki, A review of the control of pore structure in MgO - templated nanoporous carbons, *Carbon* 48 (2010) 2690 – 2707
- ⁶² T. Morishita, Y. Soneda, T. Tsumura, M. Inagaki, Preparation of porous carbons from thermoplastic precursors and their performance for electric double layer capacitors, *Carbon* 44 (2006) 2360 – 2367
- ⁶⁴ H. Konno, H. Onishi, N. Yoshizawa, K. Azumi, MgO-templated nitrogen-containing carbons derived from different organic compounds for capacitor electrodes, *Journal of Power Sources* 195 (2010) 667 – 673
- ⁶⁵ A. Esfandiari, T. Kaghazchi, M. Soleimani, Preparation and evolution of activated carbons by physical activation of polyethyleneterephthalate (PET) wastes, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 43 (2012) 631 – 637
- ⁶⁶ Błędzik A.K., *Recykling materiałów polimerowych*, Wydawnictwo Naukowo Techniczne, Warszawa 1997
- ⁶⁷ M. P. Stevens, *Wprowadzenie do chemii polimerów*, Państwowe Wydawnictwa Naukowe, Warszawa (1983)
- ⁶⁸ M. Marzec, B. Tryba, R. J. Kaleńczuk, A.W. Morawski, Poly(ethylene terephthalate) as a source for activated carbon, *Polymer for Advanced Technologies* 10 (1999) 588 – 595
- ⁶⁹ J. B. Parra, C. O. Ania, A. Arenillas, J. J. Pis, Textural characterization of activated carbons obtained from poly(ethylene terephthalate) by carbon dioxide activation, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 144 (2002) 537 – 543
- ⁷⁰ I. Fernández-Morales, M. C. Almazán-Almazán, M. Pérez-Mendoza, M. Domingo-García, F. J. López-Garzón, PET as precursor of microporous carbons: preparation and characterization, *Microporous and Mesoporous Materials* 80 (2005) 107 – 115
- ⁷¹ M. T. Kartel, N. V. Sych, M. M. Tsyba, V. V. Strelko, Preparation of porous carbons by chemical activation of polyethyleneterephthalate, *Carbon* 44 (2006) 1019 – 1022
- ⁷² M. Domingo-García, J. A. Fernández, M. C. Almazán-Almazán, F.J. López-Garzón, F. Stoeckli, T. A. Centeno, Poly(ethylene terephthalate)-based carbons as electrode material in supercapacitors, *Journal of Power Sources* 195 (2010) 3810 – 3813

- ⁷³ K. Laszlo, A. Szucs, Surface characterization of polyethyleneterephthalate (PET) based activated carbon and the effect of pH on its adsorption capacity from aqueous phenol and 2,3,4-trichlorophenol solutions, *Carbon* 39 (2001) 1945 – 1953
- ⁷⁴ K. Laszlo, A. Bota, I. Dekany, Effect of heat treatment on synthetic carbon precursors, *Carbon* 41 (2003) 1205 – 1214
- ⁷⁵ K. Laszlo, E. Tombacz, K. Josepovits, Effect of activation on the surface chemistry of carbons from polymer precursors, *Carbon* 39 (2001) 1217 – 1228
- ⁷⁶ W. Bratek, A. Świątkowski, M. Pakuła, S. Biniak, M. Bystrzejewski, R. Szmigielski, Characteristics of activated carbon prepared from waste PET by carbon dioxide activation, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 100 (2013) 192 – 198
- ⁷⁷ K. Nakagawa, A. Namba, S. R. Mukai, H. Tamon, P. Ariyadejwanich, W. Tanthapanichakoon, Adsorption of phenol and reactive dye from aqueous solution on activated carbons derived from solid wastes, *Water Research* 38 (2004) 1791 – 1798
- ⁷⁸ J. B. Parra, C. O. Ania, A. Arneillas, F. Rubiera, J. J. Pis, High value carbon materials from PET recycling, *Applied Surface Science* 238 (2004) 304 – 308
- ⁷⁹ M. T. Kartel, N.V. Sych, M. M. Tsyba, V. V. Strelko, Preparation of porous carbons by chemical activation of polyethyleneterephthalate. *Carbon* 44 (2006) 1019 – 1022
- ⁸⁰ M. Gryta, A. W. Morawski, *Karbo-Energochemia-Ekologia* 43 (1998) 167-170
- ⁸¹ M. Gryta, A. W. Morawski, III Ogólnopolska Konferencja Naukowa „Inżynieria Procesowa w Ochronie Środowiska”, Materiały Konferencyjne, Jachranka (1997) 306 – 310
- ⁸² M. C. Almazán-Almazán, M. Pérez-Mendoza, M. Domingo-García, I. Fernández-Morales, F. Javier López, F. Javier López-Garzón, The influence of the process conditions on the characteristics of activated carbons obtained from PET depolymerisation, *Fuel Processing Technology* 91 (2010) 236 – 242
- ⁸³ M. C. Almazán-Almazán, M. Pérez-Mendoza, F. J. López-Domingo, I. Fernández-Morales, M. Domingo-García, F. J. López-Garzón, A new method to obtain microporous carbons from PET: Characterization by adsorption and molecular simulation, *Microporous and Mesoporous Materials* 106 (2007) 219 – 228
- ⁸⁴ A. L. Kowal, *Oczyszczanie wody : podstawy teoretyczne i technologiczne, Procesy i Urządzenia*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa (2007)
- ⁸⁵ B. C. Moore, F. S. Cannon, J. A. Westrick, D. H. Metz, C. A. Shrive, J. DeMarco, D. J. Hartman, Changes in GAC pore structure during full-scale water treatment at

Cincinnati: a comparison between virgin and thermally reactivated GAC, *Carbon* 39 (2001) 789 – 807

⁸⁶ H. P. Boehm, Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons, *Carbon* 32 (1994) 759 – 769

⁸⁷ G. Newcombe, M. Drikas, Adsorption of NOM onto activated carbon: electrostatic and non-electrostatic effects, *Carbon* 35 (1997) 1239 – 1250

⁸⁸ P. Pendleton, S. H. Wong, R. Schuman, G. Levay, R. Denoyel, J. Rouquerol, Properties of activated carbon controlling 2 methylisoborneol adsorption, *Carbon* 35 (1997) 1141 – 1149

⁸⁹ G. Newcombe, Activated carbon and soluble humic substances: adsorption, desorption, and surface charge effects, *Journal of Colloid and Interface Science* 164 (1994) 452 – 462

⁹⁰ C. Faur-Brasquet, K. Kadirvelu, P. Le Cloirec, Removal of metal ions from aqueous solution by adsorption onto activated carbon slths: adsorption competition with organic matter, *Carbon* 40 (2002) 2387 – 2392

⁹¹ R. D. Vidic, M. T. Suidan, U. K. Traegner, G. F. Nakhla, Adsorption isotherms: illusive capacity and role of oxygen, *Water Research* 24 (1990) 1187–1195

⁹² P. A. M. Mourão, P. J. M. Carrott, M. M. L. Ribeiro Carrott, Application of different equations to adsorption isotherms of phenolic compounds on activated carbons prepared from cork, *Carbon* 44 (2006) 2422 – 2429

⁹³ L. Lei, P. A. Quinlivan, D. R.U. Knappe, Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution, *Carbon* 40 (2002) 2085 – 2100

⁹⁴ R. L. Tseng, F. C. Wu, R. S. Juang, Liquid-phase adsorption of dyes and phenols using pinewood-based activated carbons, *Carbon* 41 (2003) 487 – 495

⁹⁵ M. O. Corapcioglu, C. P. Huang, The adsorption of heavy metals onto hydrous activated carbon, *Water Research* 21 (1987) 1031 – 1044

⁹⁶ V. C. Srivastava, I. D. Mall, I. M. Mishra, Adsorption of toxic metal ions onto activated carbon: Study of sorption behaviour characterization and kinetics, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 48 (2008) 1269 – 1280

⁹⁷ M. Kobayashi, E. Demirbas, E. Sentruk, M. Ince, Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from apricot stone, *Bioresource Technology* 96 (2005) 1518 – 1521

- ⁹⁸ G. Cimino, A. Passerini, G. Toscano, Removal of toxic cations and Cr(VI) from aqueous solution by hazelnut shell, *Water Research* 34 (2000) 2955 – 2962
- ⁹⁹ H. Petrov, T. Budinova, I. Khovesov, Adsorption of zinc, cadmium, copper and lead ions on oxidised anthracite, *Carbon* 30 (1992) 135-139
- ¹⁰⁰ K. Mohanty, D. Das, M. N. Biswas, Adsorption of phenol from aqueous solutions using activated carbons prepared from *Tectona grandis* sawdust by ZnCl₂ activation, *Chemical Engineering Journal* 115 (2005) 121 – 131
- ¹⁰¹ A. Dąbrowski, P. Podkościelny, Z. Hubicki, M. Barczak, Adsorption of phenolic compounds by activated carbon—a critical review, *Chemosphere* 58 (2005) 1049 – 1070
- ¹⁰² Md. Zahangir Alam, Emad S. Ameen, Suleyman A. Muyibi, Nassereldeen A. Kabbashi, The factors affecting the performance of activated carbon prepared from oil palm empty fruit bunches for adsorption of phenol, *Chemical Engineering Journal* 155 (2009) 191 – 198
- ¹⁰³ K. H. Park, M. S. Balathanigaimani, W. G. Shim, J. W. Lee, H. Moon, Adsorption characteristics of phenol on novel corn grain-based activated carbons, *Microporous and Mesoporous Materials* 127 (2010) 1 – 8
- ¹⁰⁴ S. I. Kim, T. Yamamoto, A. Endo, T. Ohmori, M. Nakaiwa, Adsorption of phenol and reactive dyes from aqueous solution on carbon cryogel microspheres with controlled porous structure, *Microporous and Mesoporous Materials* 96 (2006) 191 – 196
- ¹⁰⁵ B. H. Hameed, A. A. Rahman, Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from biomass material, *Journal of Hazardous Materials* 160 (2008) 576 – 581
- ¹⁰⁶ M. Kilic, E. Apaydin-Varol, A. E. Pütün, Adsorptive removal of phenol from aqueous solutions on activated carbon prepared from tobacco residues: Equilibrium, kinetics and thermodynamics, *Journal of Hazardous Materials* 189 (2011) 397 – 403
- ¹⁰⁷ I. I. Salame, T. J. Bandoz, Role of surface chemistry in adsorption of phenol on activated carbons, *Journal of Colloid and Interface Science* 264 (2003) 307 – 312
- ¹⁰⁸ R. C. Bansal, D. Aggarwal, M. Goyal, B. C. Kaistha, Influence of carbon-oxygen surface groups on the adsorption of phenol by activated carbons 9 (2002) 290 – 296

- ¹⁰⁹ J. L. Figueiredo, N. Mahata, M. F. R. Pereira, M. J. Sánchez Montero, F. Salvador, Adsorption of phenol on supercritically activated carbon fibres: Effect of texture and surface chemistry, *Journal of Colloid and Interface Science* 357 (2011) 210 – 214
- ¹¹⁰ A. Lisiak, M. Miklas, Problemy szkodliwości barwników azowych, *Przegląd włókienniczy, Włókno. Odzież. Skóra* 3 (2007) 38
- ¹¹¹ G. Mezohegyi, F. P. van der Zee, J. Font, A. Fortuny, A. Fabregat, Towards advanced aqueous dye removal processes: A short review on the versatile role of activated carbon, *Journal of Environmental Management* 102 (2012) 148 – 164
- ¹¹² J. J. M. Órfão, A. I. M. Silva, J. C. V. Pereira, S. A. Barata, I. M. Fonseca, P. C. C. Faria, M. F. R. Pereira, Adsorption of a reactive dye on chemically modified activated carbon – Influence of pH, *Journal of Colloid and Interface Science* 296 (2006) 480 – 489
- ¹¹³ E. N. El Qada, S.J. Allen, G.M. Walker, Adsorption of basic dyes from aqueous solution onto activated carbons, *Chemical Engineering Journal* 135 (2008) 174 – 184
- ¹¹⁴ H. Tamai, T. Yoshida, M. Sasaki, H. Yasuda, Dye adsorption on mesoporous activated carbon fiber obtained from pitch containing yttrium complex, *Carbon* 37 (1999) 983 – 989
- ¹¹⁵ E. Lorence – Grabowska, G. Gryglewicz, Adsorption characteristics of Congo Red on coal-based mesoporous activated carbon, *Dyes and Pigments* 74 (2007) 34 – 40
- ¹¹⁶ C. Pelekani, V. L. Snoeyink, Competitive adsorption in natural water: role of activated carbon pore size, *Water Research* 33 (1999) 1209 – 1219
- ¹¹⁷ E. Lorenc-Grabowska, G. Gryglewicz, Adsorption of lignite-derived humic acids on coal-based mesoporous activated carbons, *Journal of Colloid and Interface Science* 284 (2005) 416 – 423
- ¹¹⁸ J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke, A. Abe, D. R. Bloch, *Polymer Handbook*, John Wiley & Sons, New York (2005)
- ¹¹⁹ S. Lowell, J.E. Shields, *Powder Surface Area and Porosity*, Chapman and Hall, London (1991)
- ¹²⁰ S. J. Gregg, K.S.W. Sing: *Adsorption, Surface Area and Porosity*. Academic Press, New York (1982)
- ¹²¹ M.M. Dubinin, Water vapour adsorption and the micoporous structure of carbonaceous adsorbent. *Carbon* 18 (1980) 355 – 364

- ¹²² E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda: The determination of pore volume and area distribution in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *Journal of the American Chemical Society* 73 (1951) 373 – 380
- ¹²³ J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Physical Electronic, USA (1995)
- ¹²⁴ J. Przepiórski, J. Karolczyk, K. Takeda, T. Tsumura, M. Toyoda, A.W. Morawski, Porous carbon obtained by carbonization of PET mixed with basic magnesium carbonate: pore structure and pore creation mechanism, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 48 (2009) 7110 – 7116
- ¹²⁵ L. Yan, J. Zhuang, X. Sun, Z. Deng, Y. Li, Formation of rod-like Mg(OH)₂ nanocrystallites under hydrothermal conditions and the conversion to MgO nanorods by thermal dehydration, *Materials Chemistry and Physics* 76 (2002) 119 – 122
- ¹²⁶ G. Helou, S.A. Tariq, The Pyrolysis of Basic Magnesium Carbonate Trihydrate. *Thermochimica Acta* 228 (1993) 123 – 126
- ¹²⁷ K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniawska: Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity, *Pure and Applied Chemistry* 57 (1985) 603 – 619
- ¹²⁸ F. Rodriguez-Reinoso, M. Molina-Sabio, Textural and Chemical Characterization of Microporous Carbons, *Advances in Colloid Interface Science* 271 (1998) 76 – 77
- ¹²⁹ G. S. Szymański, Z. Karpiński, S. Biniak, A. Świątkowski, The Effect of the Gradual Thermal Decomposition of Surface Oxygen Species on the Chemical and Catalytic Properties of Oxidized Activated Carbon, *Carbon* 40 (2002) 2627 – 2639
- ¹³⁰ M. E. Sanchez, A. Moran, A. Escapa, L. F. Calvo, O. Martinez, Simultaneous Thermogravimetric and mass spectrometric analysis of the pyrolysis of municipal solid wastes and polyethylene terephthalate, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 90 (2007) 209 – 215
- ¹³¹ O. Terakado, M. Hirasawa, Effect of metal oxides on the pyrolysis residues of poly(ethylene terephthalate): formation of carbonaceous submicron, nano-scale filaments and mesoporous compounds, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 73 (2005) 248 – 256