

Marzena Czubaszek, Jerzy Choma

Badania kinetyczne adsorpcji wybranych barwników z roztworów wodnych na nanoporowatych węglach aktywnych otrzymanych z prekursorów polimerowych

Barwne związki organiczne należą do bardzo uciążliwych zanieczyszczeń, których obecność w wodzie może powodować zagrożenie zdrowia ludzi. Szczególnie szkodliwe, działające rakotwórczo, są barwniki benzydynowe, do których zalicza się na przykład czerwien kongo. Stąd konieczne jest monitorowanie i znaczne ograniczanie obecności w środowisku wodnym zwłaszcza najbardziej szkodliwych barwników syntetycznych. Istotne jest również poszukiwanie coraz bardziej skutecznych metod oczyszczania ścieków, ze szczególnym uwzględnieniem usuwania barwników mogących mieć negatywny wpływ na środowisko wodne i zdrowie człowieka [1–3].

Handlowe węgle aktywne są popularnymi adsorbentami stosowanymi powszechnie w technice wodociągowej do oczyszczania wody z zanieczyszczeń organicznych. Mają one dobrze rozwiniętą strukturę porowatą (z porami o różnych wymiarach, z przewagą mikroporów) oraz powierzchnię właściwą powyżej 1000 m²/g i całkowitą objętość porów przekraczającą 1 cm³/g [4–6]. Techniki adsorpcyjne spełniają w oczyszczaniu wody i ścieków ważną rolę ze względu na ich bardzo dużą skuteczność oraz brak selektywności w usuwaniu różnych szkodliwych związków organicznych. Warunkiem skutecznego usuwania zarówno zanieczyszczeń rozpuszczalnych, jak i nierozpuszczalnych w wodzie (nie tylko organicznych) jest stosowanie węgla aktywnych charakteryzujących się dużą powierzchnią właściwą, dużą objętością porów oraz odpowiednią kinetyką adsorpcji zanieczyszczeń [7].

Na temat adsorpcji barwników z roztworów wodnych na różnych adsorbentach węglowych ukazało się bardzo wiele prac [8–16]. Opublikowano także wyniki badań adsorpcji barwników na materiałach odpadowych, takich jak osady, popioły, łupiny i wiele innych [17–19]. Ukazały się również artykuły dotyczące adsorpcji barwników na syntetycznych materiałach węglowych, takich jak nanorurki węglowe, uporządkowane mezoporowate węgle czy materiały grafenowe [20–27]. W ostatnich latach obserwuje się coraz większe zainteresowanie badaczy adsorbentami węglowymi otrzymanymi z prekursorów polimerowych, np. poli(chloroku winylu), poli(tereftalanu etylu), poliakrylonitrylu i innych, w tym z polimerów odpadowych, np. ze zużytych opon, pojemników plastikowych czy opakowań [28–31].

Ten nurt badań pozwolił na otrzymywanie materiałów węglowych charakteryzujących się bardzo dobrymi parametrami struktury porowatej, co z kolei przełożyło się na ich zastosowanie do adsorpcji barwników z roztworów wodnych. Badania związane z otrzymywaniem adsorbentów węglowych potwierdzają, że znaczny wpływ na pożądaną dużą powierzchnię właściwą (czy określoną i kontrolowaną porowatość) ma rodzaj użytego prekursora polimerowego [32–35].

Autorzy pracy [36] wykorzystali dwa prekursory polimerowe – poli(chlorek winylu) (PVC) i poli(tereftalanu etylu) (PET) – do otrzymania dwóch mezoporowatych adsorbentów węglowych. Aktywując dalej te prekursory za pomocą KOH otrzymano węgle aktywne APVC i APET o dużej powierzchni właściwej (S_{BET}), wynoszącej odpowiednio 2831 m²/g i 2666 m²/g oraz dużej całkowitej objętości porów (V_c), odpowiednio 1,68 cm³/g i 1,44 cm³/g. Do badań adsorpcji błękitu metylenowego i wyznaczania wartości liczby jodowej, oprócz tych węgla aktywnych, wykorzystano również węgiel otrzymany z opon (ATR), a także handlowy węgiel F400. Badania wykonano przy pH=7,6, mierzonym pod koniec adsorpcji barwnika z roztworu wodnego. Izotermi adsorpcji dobrze opisano równaniem Langmuira. Ilość zaadsorbowanego barwnika na badanych węglach malała w kolejności APVC>APET>F400>ATR. Największą wartością liczby jodowej charakteryzowały się węgle APVC (2020 mg/g) i APET (1940 mg/g), natomiast w przypadku węgla F400 wartość tego wskaźnika była prawie dwukrotnie mniejsza (998 mg/g).

Autorzy badań opisanych w pracy [37], stosując różne czasy aktywacji naturalnej włókniny znajdującej się w kokonach jedwabnika za pomocą KOH, otrzymali mikroporowate aktywne włókna węglowe, spośród których dwa wyróżniały się szczególnie – o symbolach S10-1-2 (czas aktywacji 2 h) oraz S10-1-3 (czas aktywacji 3 h). Miały one największą powierzchnię właściwą, odpowiednio 2463 m²/g i 2797 m²/g, jak również dużą całkowitą objętość porów, odpowiednio 1,510 cm³/g i 1,735 cm³/g. Na tak otrzymanych włóknach węglowych badano następnie adsorpcję czerwieni kongo z roztworów wodnych. Kinetykę adsorpcji dobrze opisano równaniem pseudo II rzędu, z dużymi wartościami współczynnika korelacji (R^2). Maksymalna pojemność adsorpcyjna włókna S10-1-2 wynosiła 1070 g/kg, natomiast włókna S10-1-3 – 1100 g/kg. Izotermi adsorpcji czerwieni kongo dobrze opisano równaniem Langmuira, co wskazywało na adsorpcję

jednowarstwową tego barwnika na powierzchni aktywnych włókien węglowych. W kolejnej pracy [38] otrzymano metodą miękkiego odwzorowania uporządkowane mezoporowate materiały węglowe przy użyciu kopolimeru Pluronic P-123. Syntezę dodatkowo zmodyfikowano stosując różne ilości chlorku lantanu. Na tak otrzymanych węglach badano adsorpcję oranżu metylowego z roztworów wodnych. Izotermy adsorpcji tego barwnika na pięciu badanych węglach aktywnych były bardzo dobrze opisywane za pomocą równania Langmuira. Maksymalna pojemność adsorpcyjna materiałów węglowych rosła wraz ze wzrostem ilości zastosowanego w syntezie chlorku lantanu w szeregu: C_{KIT-6} (259 mg/g) < 0,5% wag. La/ C_{KIT-6} (332 mg/g) < 1% wag. La/ C_{KIT-6} (375 mg/g) < 3% wag. La/ C_{KIT-6} (409 mg/g) < 5% wag. La/ C_{KIT-6} (455 mg/g). Wartość powierzchni właściwej tych węgli malała w tej samej kolejności: C_{KIT-6} (1191 m²/g) > 0,5% wag. La/ C_{KIT-6} (1084 m²/g) > 1% wag. La/ C_{KIT-6} (994 m²/g) > 3% wag. La/ C_{KIT-6} (956 m²/g) > 5% wag. La/ C_{KIT-6} (882 m²/g). Stwierdzono, że równowagę procesu adsorpcji osiągnięto już po 120 min. Przebieg adsorpcji badano w przedziale pH od 7 do 11,5 i wykazano, że zmiana pH w tym zakresie nie miała znaczącego wpływu na adsorpcję oranżu metylowego na badanych materiałach węglowych.

W pracy [23] ze zużytych opon otrzymano węgiel aktywny o symbolu APTC, którego powierzchnia właściwa wynosiła 805,4 m²/g, a objętość porów była równa 1,23 cm³/g. Na tak otrzymanym węglu badano następnie adsorpcję zieleni malachitowej z roztworu wodnego. Stwierdzono, że maksymalna pojemność adsorpcyjna tego węgla względem zieleni malachitowej wzrastała wraz ze wzrostem temperatury. Rozpoczynając badania od temperatury 25 °C, w której maksymalna adsorpcja tego barwnika na węglu APTC wynosiła 382,4 mg/g, w kolejnej temperaturze (35 °C) wynosiła już 400,1 mg/g, a w najwyższej badanej temperaturze (45 °C) miała największą wartość równą 409,2 mg/g. Badano również adsorpcję zieleni malachitowej zmieszanej z fenolem. Wówczas maksymalna pojemność adsorpcyjna węgla wzrastała podobnie, lecz była nieco mniejsza od tej, kiedy nie stosowano fenolu. Badania adsorpcji zarówno samej zieleni malachitowej, jak i w połączeniu z fenolem były lepiej opisywane za pomocą równania Langmuira niż równania Freundlicha. Kinetyka adsorpcji w obu przypadkach była zgodna z równaniem pseudo II rzędu. Badania termodynamiczne wykazały, że proces adsorpcji – ze względu na ujemną wartość entalpii swobodnej ($-\Delta G^0$) – był samorzutny, a także endotermiczny, ponieważ wartość standardowej entalpii adsorpcji ($+\Delta H^0$) była dodatnia. Zmiana wartości tych wielkości wraz z wartością energii aktywacji wskazuje, że adsorpcja zieleni malachitowej na węglu APTC miała charakter fizysorpcji. Zatem uzasadnienia wymaga fakt, że wartość adsorpcji rosła wraz ze wzrostem temperatury.

W pracy [39] opisano syntezę mezoporowatych uporządkowanych materiałów węglowych, która polegała na samoorganizacji trójskładnikowego roztworu zawierającego kopolimer Pluronic F-127, rezol oraz tetraetoksylan (TEOS). Pluronic F-127 pełnił funkcję miękkiej matrycy, TEOS był organicznym prekursorem krzemionki, natomiast rezol był prekursorem węgla. Dodatek TEOS miał na celu zwiększenie wytrzymałości mechanicznej kompozytu węglowo-krzemionkowego oraz wytworzenie, po rozpuszczeniu krzemionki, struktury mikrooporowatej. Materiał dodatkowo modyfikowano na etapie sieciowania, stosując powlekanie powierzchni oznaczane jako R2R (roll-to-roll).

Na cienki film z poli(tereftalanu etylenu) (PET) nałożono cienką warstwę mieszaniny sieciującej o grubości około 400 μm. Następnie oderwano usieciowaną warstwę i karbonizowano ją w piecu rurowym w atmosferze azotu. Spośród kilku otrzymanych węgli, o różnej zawartości rezolu i etanolu, największą powierzchnię właściwą (2455 m²/g) i największą objętość porów (2,22 cm³/g) miał węgiel o symbolu OMC-2,5-5-100. Właściwości adsorpcyjne otrzymanych węgli badano względem zieleni zasadowej 5 oraz błękitu kwasowego 93. Część badań prowadzono również z użyciem węgla OMC-2,5-5-100. Maksymalna pojemność adsorpcyjna tego węgla względem zieleni zasadowej 5 wynosiła 0,436 g/g, natomiast maksymalna pojemność adsorpcyjna materiału OMC-2,5-7-100 względem błękitu kwasowego 93 była równa 0,378 g/g. Kinetykę adsorpcji obu barwników na węglu OMC-2,5-5-100 dobrze opisywało równanie pseudo II rzędu. Całkowite usunięcie barwników z roztworu wodnego w wyniku adsorpcji na uporządkowanym materiale węglowym OMC-2,5-5-100 osiągnięto po czasie 60 min (zielen zasadowa 5) i 100 min (błękit kwasowy 93). Zauważono również, że już w ciągu pierwszych 5 min proces usuwania barwników został zrealizowany w 60% w przypadku zieleni zasadowej 5 i w 44% w przypadku błękitu kwasowego 93.

Autorzy pracy [40] otrzymali dwa uporządkowane węgle mezoporowate (OMC), z czego jeden z zatopionymi cząstkami kobaltu. Aby otrzymać czysty OMC, o powierzchni właściwej 1237,8 m²/g i objętości porów 1,04 cm³/g, wykorzystano mezoporowatą uporządkowaną krzemionkę SBA-15, do syntezy której zastosowano jako matrycę kopolimer P-123. Po otrzymaniu kompozytu Si/C usunięto z niego krzemionkę i otrzymano OMC. W podobny sposób otrzymano węgiel o symbolu Co/OMC z dodatkiem jonów kobaltu. Charakteryzował się on nieco mniejszą powierzchnią właściwą niż czysty węgiel OMC – 955,3 m²/g i objętością porów równą 0,906 cm³/g. Okazało się, że adsorpcja rodaminu B była większa na węglu z nanocząstkami kobaltu niż na samym mezoporowatym węglu OMC. Izotermę adsorpcji tego barwnika na węglu Co/OMC lepiej opisywało równanie Langmuira niż Freundlicha. Maksymalna adsorpcja rodaminu B na tym węglu wynosiła 879,45 mg/g. Kinetyka adsorpcji tego barwnika na węglu Co/OMC była lepiej opisywana równaniem pseudo II rzędu niż pseudo I rzędu. Zanotowano bardzo szybką adsorpcję przy stężeniu początkowym rodaminu B wynoszącym 100 mg/dm³. Już w ciągu 25 min usunięto z roztworu 96% tego związku. Prowadzono również badania adsorpcji rodaminu B w szerokim przedziale pH od 2 do 9. Największą wartość adsorpcji tego barwnika na badanym węglu uzyskano przy pH=9. Ponadto przeprowadzono siedem procesów adsorpcji barwnika i regeneracji węgla z nanocząstkami kobaltu. Po siedmiu cyklach regeneracji adsorpcja barwnika zmalała zaledwie o 17%.

Warto zauważyć, że opublikowano stosunkowo mało prac dotyczących adsorpcji barwników z roztworów wodnych na adsorbentach węglowych otrzymanych z prekursorów polimerowych. Jest to szczególnie dobrze widoczne w przypadku węgli otrzymanych metodą miękkiego odwzorowania. Może to wynikać z dość małej wydajności oraz stosunkowo dużych kosztów otrzymywania tych węgli. Na podstawie omówionych wyników badań adsorpcji barwników z roztworów wodnych można stwierdzić, że nanoporowate węgle otrzymane z prekursorów polimerowych są dobrymi adsorbentami do usuwania różnych

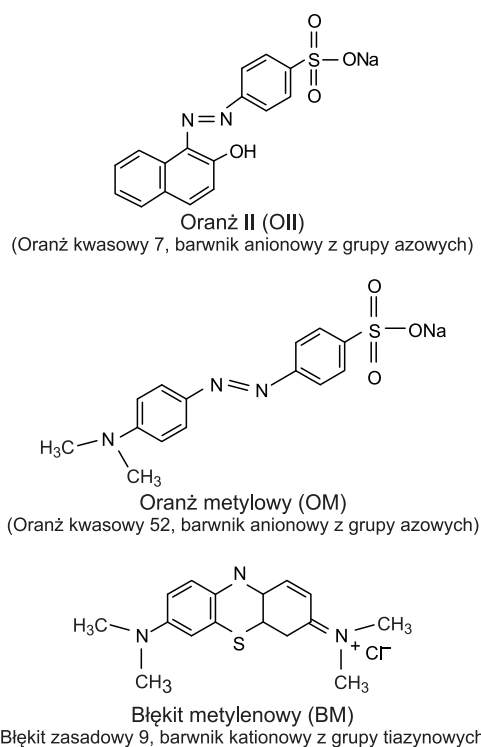
związków organicznych, w tym barwników [36–42]. Barwniki syntetyczne stanowią bardzo szeroką grupę związków organicznych o zróżnicowanej budowie. W ich cząsteczkach występuje wiele różnych grup chromoforowych odpowiadających za ich barwę. Są to między innymi grupy nitrozowe, azowe, fenylometanowe, arydynowe, tiazynowe i wiele innych. Wśród tych barwników są związki nie tylko o różnej budowie, ale i różnej rozpuszczalności, co dodatkowo komplikuje proces ich usuwania z roztworów wodnych [7]. Adsorpcja jest właśnie tą metodą, która gwarantuje bardzo dużą skuteczność ich usuwania, szczególnie na węglach nanoporowatych.

Celem badań zaprezentowanych w niniejszej pracy było określenie kinetyki adsorpcji dwóch anionowych barwników – oranżu II i oranżu metyloвого oraz jednego barwnika kationowego – błękitu metylenowego na dwóch nanoporowatych węglach, w tym na jednym otrzymanym z żywicy fenolowo-formaldehdowej oraz drugim otrzymanym z sulfonowej żywicy styrenowo-dwuwinylbenzenowej. W celach porównawczych badania te przeprowadzono również stosując handlowy węgiel aktywny.

Część doświadczalna

Badano kinetykę adsorpcji wybranych barwników z roztworów wodnych na trzech nanoporowatych materiałach węglowych. Wykorzystano dwa laboratoryjne węgle otrzymane z prekursorów polimerowych oraz w celach porównawczych – jeden handlowy węgiel aktywny AC-F400 (Chemviron Carbon, Wielka Brytania) o wymiarach ziaren $0,8 \div 1,0$ mm, mający strukturę mikro-mezoporowatą. Pierwszy z węgli laboratoryjnych to proszkowy węgiel aktywny ze znaczną objętością mikroporów, oznaczony symbolem AC-SDVB, otrzymany z sulfonowej żywicy styrenowo-dwuwinylbenzenowej według przepisu przedstawionego w pracy [33]. Węgiel laboratoryjny AC-SDVB miał powierzchnię właściwą $S_{\text{BET}}=2480$ m²/g, bardzo dużą całkowitą objętość porów $V_c=1,33$ cm³/g, w tym bardzo znaczną objętość mikroporów $V_{\text{mi}}=1,07$ cm³/g i niewielką objętość mezoporów $V_{\text{me}}=0,26$ cm³/g [33]. Drugi to uporządkowany węgiel mezoporowaty (rozdrobiony, o wymiarach ziaren poniżej 0,02 mm) o symbolu OMC-PF, otrzymany z żywicy fenolowo-formaldehdowej metodą miękkiego odwzorowania według przepisu przedstawionego w pracy [32]. Uporządkowany węgiel mezoporowaty OMC-PF miał powierzchnię właściwą $S_{\text{BET}}=660$ m²/g, całkowitą objętość porów $V_c=0,65$ cm³/g, w tym objętość mikroporów $V_{\text{mi}}=0,22$ cm³/g i objętość mezoporów $V_{\text{me}}=0,43$ cm³/g. Ostatni z badanych węgli aktywnych – AC-F400 – charakteryzował się powierzchnią właściwą $S_{\text{BET}}=1260$ m²/g i całkowitą objętością porów $V_c=0,73$ cm³/g, w tym objętością mikroporów $V_{\text{mi}}=0,54$ cm³/g i objętością mezoporów $V_{\text{me}}=0,19$ cm³/g [33].

Do badań adsorpcyjnych wytypowano trzy barwniki pochodzące z firmy Sigma-Aldrich: dwa anionowe z grupy barwników azowych – oranż kwasowy 7, zwany inaczej oranżem II (oznaczony symbolem OII) i oranż kwasowy 52, znany pod nazwą oranż metyloвого (oznaczony symbolem OM) oraz jeden barwnik kationowy z grupy barwników tiazynowych – błękit zasadowy 9, znany jako błękit metylenowy (oznaczony symbolem BM). Czystość barwników była następująca: OII – 85%, OM – 85%, BM – 95%. Wzory strukturalne tych barwników przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Wzory strukturalne badanych barwników
Fig. 1. Structural formulas of the studied dyes

Pomiary

Badania adsorpcji trzech wybranych barwników syntetycznych prowadzono na materiałach węglowych w warunkach statycznych i przy pH=7,0. Do tego celu stosowano kolby Erlenmayera o pojemności 100 cm³, do których dodawano po 50 cm³ roztworu barwnika o różnym stężeniu oraz określoną masę danego węgla (0,02 g, 0,06 g lub 0,10 g). Materiał węglowy użyty do badań był wstępnie przemyty wodą destylowaną, a następnie wysuszony do stałej masy w temperaturze 110°C w ciągu 2 h. Węgiel w roztworze barwnika wytrząsano (200 drgań/min) za pomocą wytrząsarki laboratoryjnej (JW Electronic, Polska) w stałej temperaturze 25°C. Maksymalny czas wytrząsania próbek był uzależniony od zastosowanego do badań kinetycznych materiału węglowego. W przypadku węgla aktywnego otrzymanego z sulfonowej żywicy styrenowo-dwuwinylbenzenowej (AC-SDVB) wytrząsanie prowadzono w czasie od 1 min do 20 min, wytrząsanie materiału węglowego otrzymanego z żywicy fenolowo-formaldehdowej (OMC-PF) trwało od 5 min do 3,5 h, natomiast handlowy węgiel aktywny AC-F400 wytrząsano od 10 min do 6 h. Po zakończeniu wytrząsania cząstki węgla w roztworze barwnika sączono przez filtry strzykawkowe o średnicy porów 0,22 μm.

Roztwory podstawowe barwników o stężeniu około 0,1% wag. przygotowano przez wysuszenie barwnika do stałej masy i odważenie 100 mg barwnika, a następnie rozpuszczenie go w objętości 1 dm³ wody destylowanej w kolbie miarowej. Wykorzystywane do badań roztwory robocze barwników były przygotowywane przez rozcieńczenie roztworu podstawowego. Stężenie barwników oznaczano metodą spektrofotometryczną za pomocą spektrofotometru UV-VIS (Rayleigh, Chiny). Pomiary prowadzono przy wcześniej określonej długości fali, odpowiadającej maksimum absorpcji danego barwnika (OII – $\lambda=483$ nm, OM – $\lambda=465$ nm i BM – $\lambda=663$ nm).

Przeprowadzone pomiary posłużyły nie tylko do wytypowania równania kinetycznego dobrze opisującego dane adsorpcyjne, ale również do oszacowania odpowiedniej masy węgla wykazującej właściwą kinetykę adsorpcji względem danego barwnika. Istotnym celem badań było również wyznaczenie izoterm adsorpcji barwników na materiałach węglowych, które zostaną przedstawione w innej pracy. W niniejszym artykule – poza kinetyką adsorpcji – omówiono skuteczność usuwania trzech barwników (OII, OM, BM) z roztworów wodnych na adsorbentach węglowych otrzymanych z prekursorów polimerowych (AC-SDVB, OMC-PF) oraz na handlowym węglu aktywnym (AC-F400).

Obliczenia

Adsorpcję (q_t) barwnych związków organicznych z roztworów wodnych na węglach aktywnych wyrażono jako ilość zaadsorbowanego barwnika po danym czasie (t) na jednostkę masy użytego węgla i obliczono ze wzoru [40]:

$$q_t = \frac{(C_o - C_t)}{m} V \quad (1)$$

w którym:

q_t – ilość zaadsorbowanego barwnika po czasie t , mg/g
 C_o – stężenie początkowe barwnika, mg/dm³
 C_t – stężenie barwnika po czasie t , mg/dm³
 V – objętość roztworu barwnika użytego do adsorpcji, dm³
 m – masa węgla, g

Adsorpcję równowagową (q_e) barwnych związków organicznych z roztworów wodnych na węglach aktywnych wyrażono jako ilość zaadsorbowanego barwnika na jednostkę masy użytego węgla i obliczono ze wzoru [40]:

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)}{m} V \quad (2)$$

w którym:

q_e – równowagowa ilość zaadsorbowanego barwnika, mg/g
 C_o – stężenie początkowe barwnika, mg/dm³
 C_e – stężenie równowagowe barwnika, mg/dm³
 V – objętość roztworu barwnika użytego do adsorpcji, dm³
 m – masa węgla, g

Do opisu kinetyki adsorpcji barwników z roztworów wodnych na materiałach węglowych skorzystano z liniowej postaci równania pseudo I rzędu, zwanego równaniem Lagergrenai (3) oraz z równania pseudo II rzędu, znanego też pod nazwą równania Ho (4) [44]:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (3)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4)$$

w których:

q_e – równowagowa ilość zaadsorbowanego barwnika, mg/g
 q_t – ilość zaadsorbowanego barwnika na węglu po czasie t , mg/g
 k_1 – stała szybkości adsorpcji równania pseudo I rzędu, 1/min
 k_2 – stała szybkości adsorpcji równania pseudo II rzędu, g/(mg·min)
 t – czas wytrąsania roztworu barwnika z węglem, min

Na podstawie danych doświadczalnych wyznaczono wartości parametrów tych równań, a także wartości ich współczynników korelacji (R^2) (tab. 1 i 2).

Skuteczność usunięcia danego barwnika obliczono z zależności [40]:

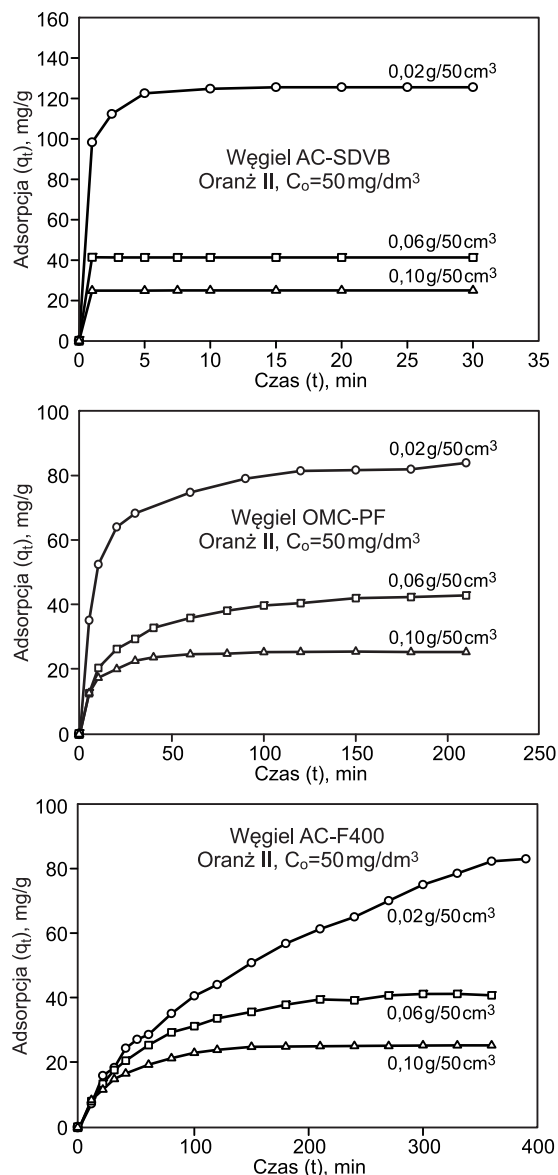
$$A = \frac{(C_o - C_e)}{C_o} 100 \quad (5)$$

w której:

A – skuteczność usunięcia barwnika, %
 C_o – stężenie początkowe roztworu barwnika, mg/dm³
 C_e – stężenie równowagowe roztworu barwnika, mg/dm³

Dyskusja wyników

Badania adsorpcji barwników anionowych (OII i OM) i kationowego (BM) z roztworów wodnych na adsorbentach węglowych (AC-SDVB, OMC-PF i AC-F400) rozpoczęto od określenia czasu niezbędnego do uzyskania równowagi adsorpcyjnej w warunkach stałego stężenia barwników i zmiennej ilości badanych węgli. Na rysunku 2 przedstawiono zależności adsorpcji barwnika OII na poszczególnych węglach aktywnych w funkcji czasu.



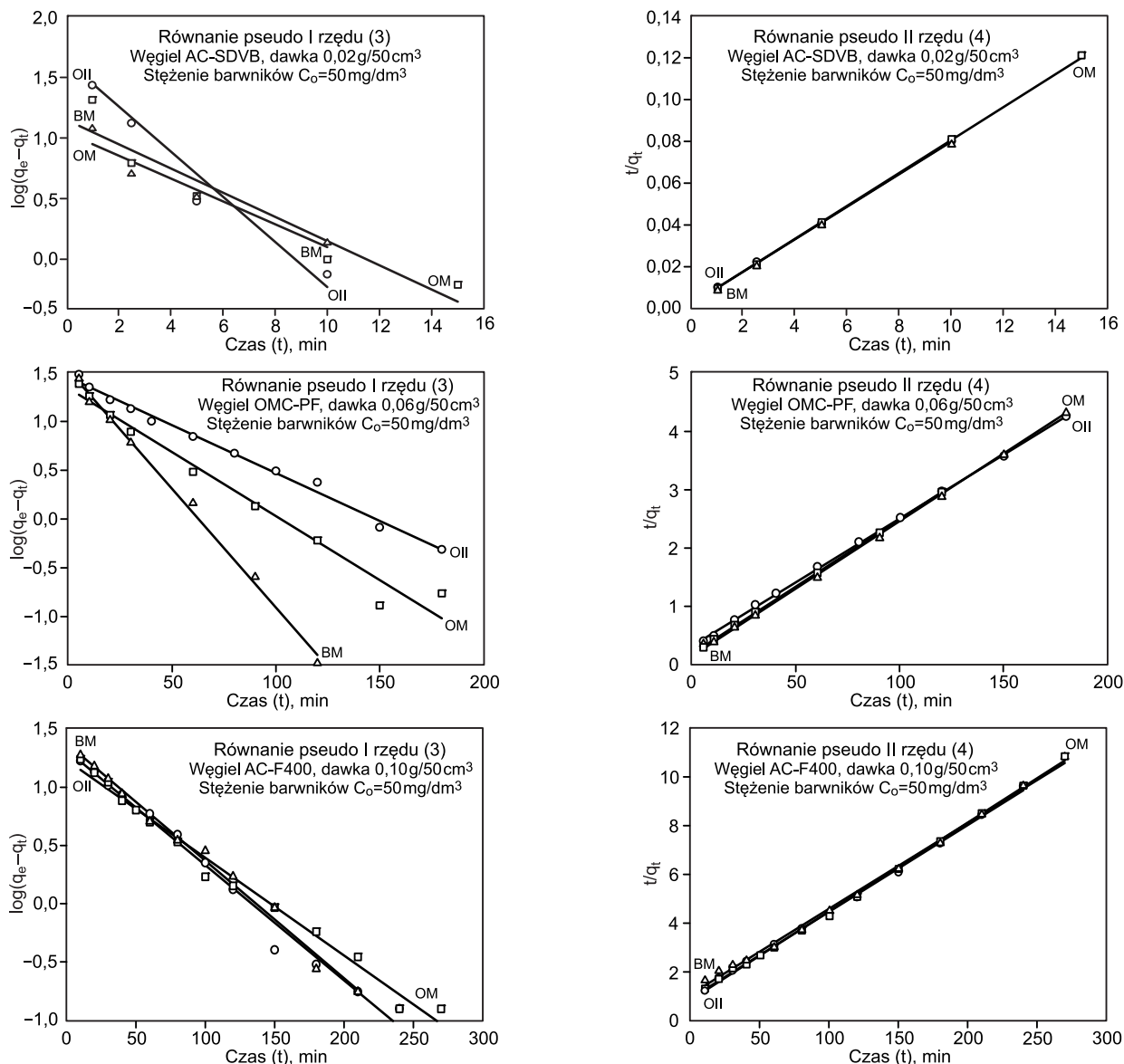
Rys. 2. Adsorpcja oranżu II na węglach aktywnych w funkcji czasu i dawki węgla

Fig. 2. Orange II adsorption on active carbons as a function of contact time and carbon dose

Wykresy adsorpcji wszystkich barwników na danym węglu w ilości $0,06\text{ g}/50\text{ cm}^3$ i $0,10\text{ g}/50\text{ cm}^3$ były bardzo zbliżone, jedynie w przypadku dawki węgla $0,02\text{ g}/50\text{ cm}^3$ wystąpiły widoczne różnice w przebiegu adsorpcji. Z wykresów tych wynika, że wraz ze wzrostem dawki zastosowanego węgla (w zakresie od $0,02\text{ g}/50\text{ cm}^3$ do $0,10\text{ g}/50\text{ cm}^3$) wzrastał czas osiągnięcia stanu równowagi adsorpcyjnej. Zastosowanie węgla w najmniejszej ilości spowodowało, że proces adsorpcji barwników na wszystkich węglach był najwolniejszy. Widać również, że przy tej dawce węgla najszybciej i w całości adsorbował się barwnik OII na węglu AC-SDVB z roztworu o stężeniu $50\text{ mg}/\text{dm}^3$. Na pozostałych węglach użytych w tej ilości adsorpcja barwnika OII nie była całkowita. Można uznać, że równowaga adsorpcji barwnika na węglu OMC-PF ustaliła się po około 125 min, natomiast na węglu AC-F400 po około 380 min. Zastosowanie węgla AC-SDVB w ilości $0,06\text{ g}/50\text{ cm}^3$ skutkowało prawie natychmiastową całkowitą adsorpcją barwnika. W przypadku tej samej dawki węgla OMC-PF równowaga adsorpcji barwnika ustaliła się po ok. 150 min, natomiast najwolniej równowaga została osiągnięta na węglu

AC-F400 (po około 300 min). Zastosowanie węgla AC-SDVB w ilości $0,10\text{ g}/50\text{ cm}^3$ spowodowało również natychmiastowe osiągnięcie maksymalnej wartości adsorpcji i całkowite usunięcie barwnika z roztworu, co wskazywało na zbyt dużą dawkę węgla. Duże różnice w szybkości procesu adsorpcji zauważono w przypadku pozostałych adsorbentów węglowych w ilości $0,10\text{ g}/50\text{ cm}^3$. Na węglu OMC-PF uzyskano równowagę adsorpcji w ciągu około godziny, natomiast w wypadku węgla AC-F400 potrzebne były ponad dwie godziny.

Na rysunku 3 przedstawiono liniową postać równań kinetycznych pseudo I (3) i pseudo II (4) rzędu, z których widać wyraźnie, że uzyskane dane doświadczalne były źle opisywane za pomocą równania pseudo I rzędu. Wynika z tego, że proces adsorpcji wybranych barwników na badanych materiałach węglowych nie odpowiadał kinetyce adsorpcji pseudo I rzędu, natomiast zdecydowanie lepiej dane doświadczalne zostały opisane za pomocą równania pseudo II rzędu. Widać wyraźnie, że kinetyka adsorpcji na badanych węglach aktywnych odpowiadała kinetyce adsorpcji pseudo II rzędu.



Rys. 3. Opis kinetyki adsorpcji na węglach aktywnych za pomocą równań pseudo I (3) i pseudo II (4) rzędu (OII – oranż II, OM – oranż metylowy, BM – błękit metylenowy)

Fig. 3. Description of adsorption kinetics on activated carbons by the pseudo-first (3) and pseudo-second order (4) equations (OII – orange II, OM – methyl orange, BM – methylene blue)

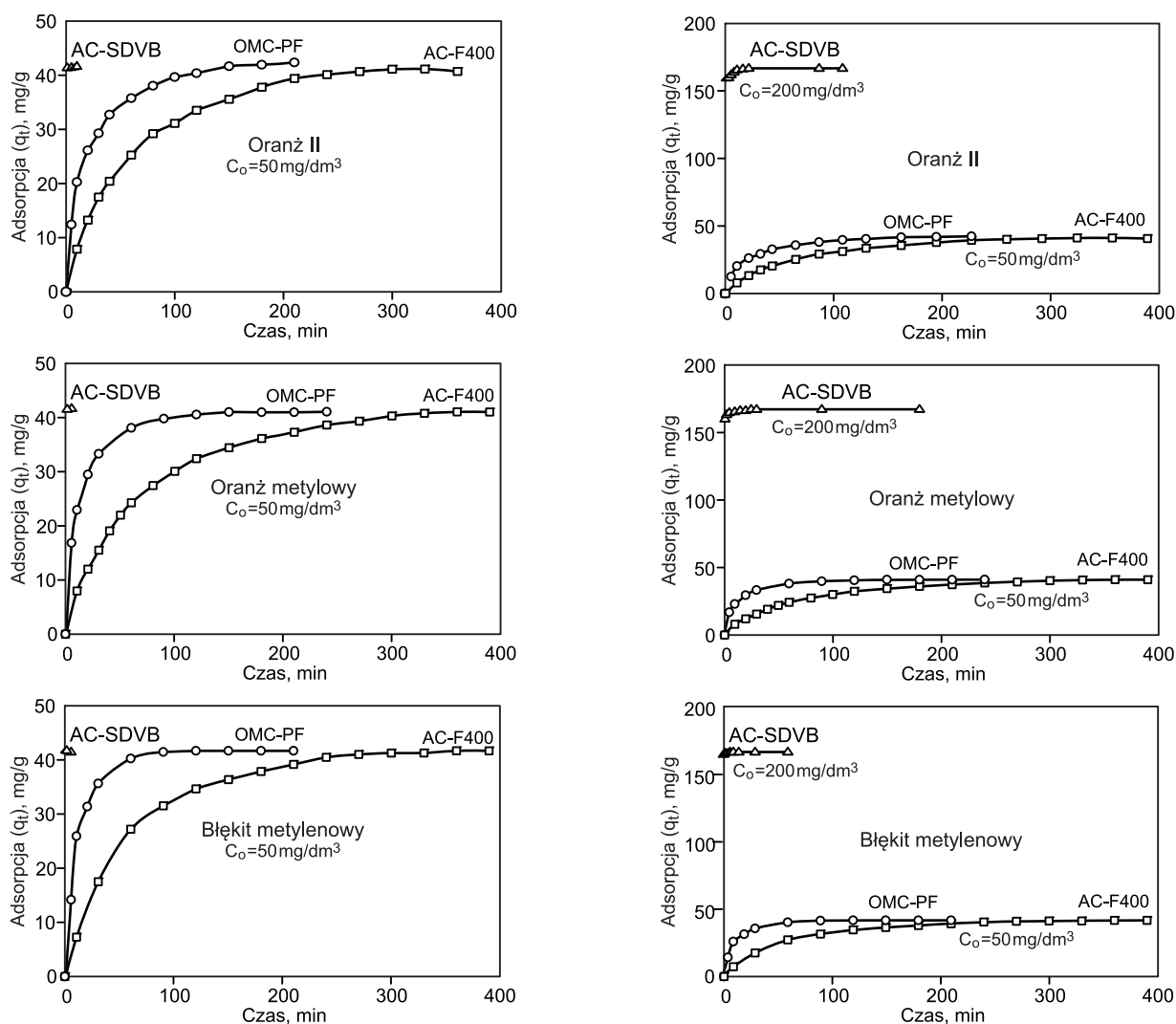
Takie same wnioski można wyciągnąć na podstawie wartości współczynników korelacji (R^2) zestawionych w tabeli 1. Miały one wartości bliskie lub równe 1,0 w przypadku równania pseudo II rzędu. Zaobserwowano również, że doświadczalnie wyznaczone wartości adsorpcji równowagowej barwników (q_e) były bardzo bliskie wartościom

adsorpcji obliczonym z równania pseudo II rzędu (q_{e2}). Zaobserwowano również znaczną różnicę między wartościami obliczonymi z równania pseudo I (q_{e1}) i pseudo II rzędu (q_{e2}), szczególnie w przypadku węgla AC-SDVB i OMC-PF, natomiast w wypadku węgla AC-F400 różnice te były mniejsze.

Tabela 1. Parametry równań kinetycznych adsorpcji barwników na węglach aktywnych
Table 1. Parameters of kinetic equations for adsorption of dyes on active carbons

Węgiel aktywny (dawka)	Barwnik ($C_0=50\text{ mg/dm}^3$)	Równanie pseudo I rzędu (3)			Równanie pseudo II rzędu (4)			
		q_{e1} , mg/g	k_1 , 1/min	R^2	q_{e1} , mg/g	k_2 , g/(mg·min)	R^2	q_{e2} , mg/g
AC-SDVB ($0,02\text{ g}/50\text{ cm}^3$)	OII	126	0,399	0,9670	33	0,0443	1,0000	127
	OM	124	0,233	0,9073	15	0,0457		125
	BM	129	0,238	0,9679	13	0,0678		128
OMC-PF ($0,06\text{ g}/50\text{ cm}^3$)	OII	42	0,023	0,9920	28	0,0015	0,9996	45
	OM		0,030	0,9731	22	0,0028	0,9999	43
	BM		0,056	0,9955	33	0,0026	0,9990	45
AC-F400 ($0,10\text{ g}/50\text{ cm}^3$)	OII	25	0,019	0,9606	17	0,0014	0,9984	28
	OM			0,9878		0,0016	0,9987	27
	BM		0,023	0,9942	22	0,0015	0,9978	

OII – oranż II, OM – oranż metylowy, BM – błękit metylenowy, q_e – doświadczalna równowagowa wartość adsorpcji, q_{e1} i q_{e2} – równowagowa wartość adsorpcji obliczona odpowiednio z równania kinetycznego pseudo I i pseudo II rzędu, k_1 i k_2 – stałe szybkości adsorpcji w modelu kinetyki odpowiednio pseudo I i pseudo II rzędu, R^2 – współczynnik korelacji



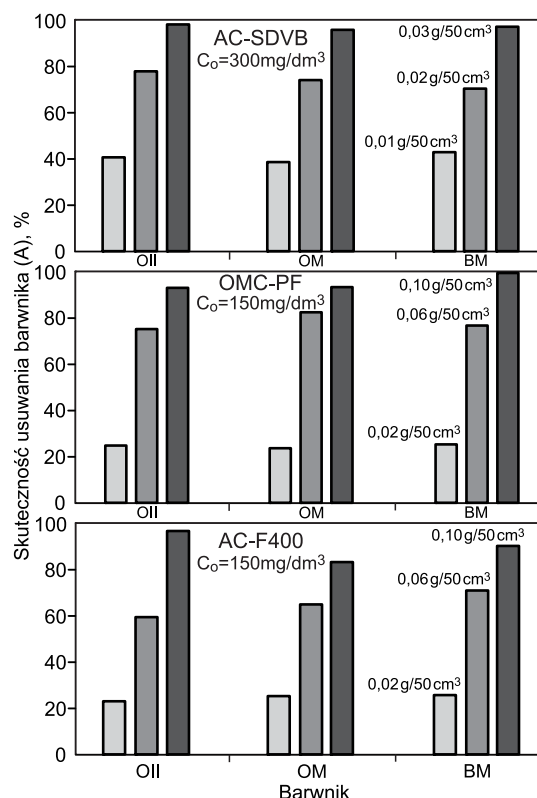
Rys. 4. Adsorpcja barwników na węglach aktywnych w funkcji czasu (dawka węgla $0,06\text{ g}/50\text{ cm}^3$)
Fig. 4. Dye adsorption on activated carbons as a function of contact time (carbon dose $0,06\text{ g}/50\text{ cm}^3$)

Na rysunku 4 (lewa strona) przedstawiono zależności adsorpcji barwników (z roztworów o tym samym stężeniu początkowym $C_0 = 50 \text{ mg/dm}^3$) na węglach aktywnych (w tej samej ilości $0,06 \text{ g/50 cm}^3$) w funkcji czasu. Przebieg adsorpcji węgla AC-SDVB był bardzo szybki, natomiast na węglu AC-F400 proces ten był najwolniejszy, przy czym czas osiągnięcia stanu równowagi wynosił od kilkudziesięciu sekund do kilku godzin. Wyjątkowo szybka adsorpcja wszystkich barwników zachodziła na węglu aktywnym AC-SDVB – trwała ona niecałą minutę. W wypadku węgla OMC-PF czas potrzebny na ustalenie się równowagi adsorpcyjnej zawierał się w granicach od około 100 min (BM i OM) do około 150 min (OII), natomiast najdłuższy czas niezbędny do osiągnięcia równowagi związany był z adsorpcją barwników na węglu AC-F400 (BM – ok. 250 min, OII i OM – ok. 300 min). Biorąc pod uwagę bardzo szybką adsorpcję barwników na węglu AC-SDVB, uniemożliwiającą obliczenie parametrów równań kinetycznych, pomiary adsorpcji na tym węglu wykonano również przy stężeniu początkowym barwników równym 200 mg/dm^3 . Widać, że zwiększenie stężenia początkowego z 50 mg/dm^3 do 200 mg/dm^3 pozwoliło na pomiar kilku punktów na krzywej kinetyki adsorpcji na węglu AC-SDVB (rys. 4 – prawa strona).

Na podstawie danych adsorpcyjnych, otrzymanych dzięki zastosowaniu tej samej dawki wszystkich węgli ($0,06 \text{ g/50 cm}^3$) oraz równań kinetycznych (3) i (4), wyznaczono wartości stałych szybkości adsorpcji k_1 i k_2 (tab. 2). W tym wypadku otrzymane wartości stałej k_2 równania pseudo II rzędu różniły się bardzo znacznie między sobą. Wyniki te potwierdzają bardzo dużą różnicę w szybkości, z jaką adsorbowały się barwniki na badanych węglach aktywnych oraz to, że szybkość ta malała w następującym szeregu: AC-SDVB > OMC-PF > AC-F400. Największą wartość stałej szybkości ($k_2 = 0,720 \text{ g/(mg·min)}$) uzyskano w przypadku adsorpcji błękitu metylenowego na węglu AC-SDVB, zaś najmniejszą ($k_2 = 0,0004 \text{ g/(mg·min)}$) w przypadku adsorpcji oranżu II i oranżu metylowego na handlowym węglu AC-F400. W tabeli 2 zestawiono również wartości adsorpcji równowagowej (q_{e1} i q_{e2}) obliczone odpowiednio według równań (3) i (4). Porównując je z odpowiednimi wartościami doświadczalnymi równowagowej adsorpcji (q_e) należy stwierdzić, że kinetyka adsorpcji lepiej odpowiadała modelowi pseudo II rzędu.

Badane węgle aktywne charakteryzowały się bardzo zróżnicowanymi parametrami struktury porowatej, dlatego barwniki adsorbowały się na tych materiałach z bardzo różną szybkością. Z tego względu dodatkowo określono wpływ

dawki węgla na adsorpcję wybranych barwników z roztworów o większym stężeniu niż stosowane podczas pomiarów kinetycznych. Czas eksperymentu był stały i dopasowany do największej dawki użytego węgla, umożliwiając uzyskanie maksymalnej adsorpcji barwnika. W przypadku węgla AC-SDVB, w celu zarejestrowania różnic w adsorpcji barwników, konieczne było zmniejszenie dawek węgla do wartości $0,01 \text{ g/50 cm}^3$, $0,02 \text{ g/50 cm}^3$ oraz $0,03 \text{ g/50 cm}^3$ oraz zwiększenie stężenia wyjściowego roztworu do wartości $C_0 = 300 \text{ mg/dm}^3$. W wypadku węgla OMC-PF i AC-F400 badano adsorpcję barwników przy stężeniu początkowym 150 mg/dm^3 i dawkach węgla wynoszących $0,02 \text{ g/50 cm}^3$, $0,06 \text{ g/50 cm}^3$ oraz $0,1 \text{ g/50 cm}^3$. Na rysunku 5 pokazano skuteczność usuwania barwników na badanych węglach.



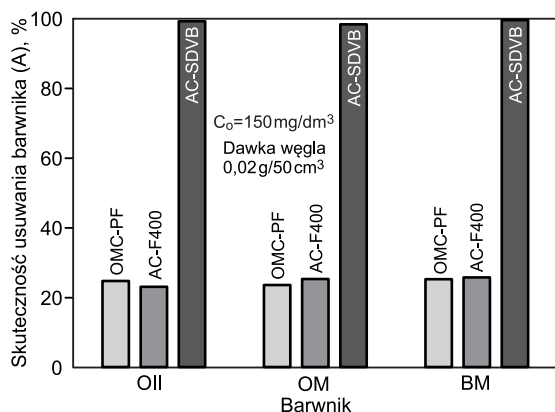
Rys. 5. Porównanie skuteczności usuwania barwników na węglach aktywnych w zależności od stężenia początkowego roztworu barwnika i dawki węgla
Fig. 5. Comparison of dye removal efficacy by active carbons as a function of initial dye concentration and carbon dose

Tabela 2. Parametry równań kinetycznych adsorpcji barwników na węglach aktywnych*
Table 2. Parameters of kinetic equations for adsorption of dyes on activated carbons

Węgiel aktywny (dawka $0,06 \text{ g/50 cm}^3$)	Barwnik	Stężenie roztworu (C_0)	Równanie pseudo I rzędu (3)			Równanie pseudo II rzędu (4)			
			q_e , mg/g	k_1 , 1/min	R^2	q_{e1} , mg/g	k_2 , g/(mg·min)	R^2	q_{e2} , mg/g
AC-SDVB	OII	200 mg/dm^3	167	0,472	0,8977	17	0,7170	0,9999	167
	OM		166	0,124	0,9108	5	0,1790	1,0000	
	BM		167	0,693	0,9626	2	0,7200	1,0000	
OMC-PF	OII	50 mg/dm^3	42	0,023	0,9920	28	0,0010	0,9996	45
	OM			0,030	0,9731	22	0,0030	0,9999	43
	BM			0,056	0,9955	33		0,9990	45
AC-F400	OII	50 mg/dm^3	41	0,014	0,9681	39	0,0004	0,9989	48
	OM			0,012	0,9875	35		0,9992	
	BM			42	0,015	0,9825		42	

*Oznaczenia jak pod tabelą 1

Na rysunku 6 przedstawiono jeden wykres zbiorczy ilustrujący skuteczność usuwania analizowanych barwników na badanych węglach aktywnych stosowanych w dawce $0,02\text{ g}/50\text{ cm}^3$, przy początkowym stężeniu roztworu każdego barwnika $C_0=150\text{ mg}/\text{dm}^3$. Z uzyskanych zależności wynika, że zdecydowanie najlepszymi właściwościami adsorpcyjnymi charakteryzował się węgiel aktywny AC-SDVB, natomiast węgle OMC-PF i AC-F400 miały porównywalne właściwości adsorpcyjne, lecz znacznie gorsze od węgla AC-SDVB, który zaadsorbował blisko 100% wag. każdego z barwników (co odpowiadało średniej wartości adsorpcji wszystkich barwników wynoszącej około $375\text{ mg}/\text{g}$), natomiast dwa pozostałe węgle zaadsorbowały zaledwie około 25% wag. (średnio około $94\text{ mg}/\text{g}$).



Rys. 6. Porównanie skuteczności usuwania barwników na węglach aktywnych przy stałym stężeniu początkowym roztworu barwnika i stałej dawce węgla

Fig. 6. Comparison of dye removal efficacy by active carbons at constant initial dye concentration and constant carbon dose

Podsumowanie

W badaniach potwierdzono, że materiały węglowe otrzymane z prekursorów polimerowych są obiecującymi adsorbentami do usuwania barwników z roztworów wodnych. Spośród badanych materiałów szczególnie wyróżniał się węgiel aktywny o symbolu AC-SDVB, otrzymany z sulfonowej żywicy styrenowo-dwuwinylobenzonowej. Dobór odpowiedniego adsorbentu jest bardzo ważny w procesie usuwania związków organicznych z roztworów wodnych. Użycie materiału porowatego o bardzo dużej powierzchni właściwej i szybkiej kinetyce adsorpcji pozwala jednocześnie na zmniejszenie ilości zastosowanego adsorbentu, skrócenie czasu prowadzenia procesu adsorpcji oraz skuteczne usunięcie zanieczyszczeń.

Analizując powierzchnię właściwą i objętość porów trzech badanych adsorbentów węglowych widać, że największą wartością tych parametrów struktury porowatej charakteryzował się węgiel aktywny o symbolu AC-SDVB. W związku z tym adsorpcja barwników na tym węglu aktywnym przebiegała najszybciej i z największą wydajnością. Najmniejsze wartości parametrów struktury porowatej miał mezoporowaty węgiel OMC-PF, a mimo to kinetyka adsorpcji barwników na tym materiale była szybsza niż na handlowym węglu aktywnym AC-F400. Wynikało to zapewne z mezoporowatej struktury węgla OMC-PF. Maksymalna adsorpcja barwników na węglach OMC-PF i AC-F400 była natomiast porównywalna.

Kinetykę adsorpcji trzech wybranych barwników (oranż kwasowy 7, zwany oranżem II, oranż kwasowy 52, znany

pod nazwą oranż metylowy oraz błękit zasadowy 9, znany jako błękit metylenowy) na trzech węglach aktywnych otrzymanych z prekursorów polimerowych (AC-SDVB, OMC-PF i AC-F400) najlepiej charakteryzowały równania pseudo II rzędu, na co wskazywały wartości współczynnika korelacji liniowej (R^2). Uzyskano znaczne zróżnicowanie adsorpcji barwników na węglu AC-SDVB w stosunku do dwóch pozostałych węgli (OMC-PF i AC-F400). Średnia wartość adsorpcji (badanej przy stałym czasie i stężeniu początkowym roztworu barwnika $150\text{ mg}/\text{dm}^3$ oraz dawce węgla $0,02\text{ g}/50\text{ cm}^3$) na węglu AC-SDVB wyniosła $375\text{ mg}/\text{g}$, a na pozostałych węglach (OMC-PF i AC-F400) wyniosła około $94\text{ mg}/\text{g}$. Średni czas ustalania się równowagi adsorpcyjnej wszystkich barwników na węglu AC-SDVB wynosił kilka minut, na węglu OMC-PF około 100 min, a na węglu handlowym AC-F400 około 250 min.

W przeprowadzonych badaniach kinetycznych wykazano, że niektóre węgle aktywne otrzymane z polimerów charakteryzują się wyjątkowo dobrymi właściwościami adsorpcyjnymi (lepszymi niż niektóre handlowe węgle aktywne) i w związku z tym mogą być z powodzeniem stosowane do szybkiego usuwania z roztworów wodnych barwników anionowych i kationowych.

Prof. J. Choma – Praca została częściowo sfinansowana ze środków Narodowego Centrum Nauki, przyznanych na podstawie decyzji DEC-2013/09/B/ST5/00076, a także ze środków międzynarodowego projektu Decision Aid for Marine Munitions (DAIMON), Baltic Sea Region Programme 2014–2020.

LITERATURA

1. A. BAFANA, S.S. DEVI, T. CHAKRABARTI: Azo dyes: Past, present and the future. *Environmental Reviews* 2011, Vol. 19, pp. 350–370.
2. M.A.M. SALLEH, D.K. MAHMOUD, W.A. KARIM, A. IDRIS: Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. *Desalination* 2011, Vol. 280, pp. 1–13.
3. M. T. YAGUB, T. K. SEN, S. AFROZE, H. M. ANG: Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. *Advances in Colloid and Interface Science* 2014, Vol. 209, pp. 172–184.
4. M. HADIA, M. SAMARGHANDIA, G. MCKAYB: Equilibrium two-parameter isotherms of acid dyes sorption by activated carbons: Study of residual errors. *Chemical Engineering Journal* 2010, Vol. 160, pp. 408–416.
5. M. ÖZACAR, İ.A. ŞENGİL: Adsorption of acid dyes from aqueous solutions by calcined alunite and granular activated carbon. *Adsorption* 2002, Vol. 8, pp. 301–308.
6. G. M. WALKER, L. R. WEATHERLEY: Adsorption of dyes from aqueous solution – the effect of adsorbent pore size distribution and dye aggregation. *Chemical Engineering Journal* 2001, Vol. 83, pp. 201–206.
7. J. CHOMA, M. CZUBASZEK, M. JARONIEC: Adsorpcja barwników z roztworów wodnych na węglach aktywnych (Adsorption of dyes from aqueous solutions on active carbons). *Ochrona Środowiska* 2015, vol. 37, nr 3, ss. 3–14.
8. D. A. GIANNAKOUDAKIS, G. Z. KYZAS, A. AVRANAS, N. K. LAZARIDIS: Multi-parametric adsorption effects of the reactive dye removal with commercial activated carbons. *Journal of Molecular Liquids* 2016, Vol. 213, pp. 381–389.
9. M. E. FERNANDEZA, G. V. NUNELLA, P. R. BONELLI, A. L. CUKIERMAN: Activated carbon developed from orange peels: Batch and dynamic competitive adsorption of basic dyes. *Industrial Crops and Products* 2014, Vol. 62, pp. 437–445.

10. M. JAMSHIDI, M. GHAEDI, K. DASHTIAN, S. HAJATI, A.A. BAZRAFESHAN: Sonochemical assisted hydrothermal synthesis of ZnO: Cr nanoparticles loaded activated carbon for simultaneous ultrasound-assisted adsorption of ternary toxic organic dye: Derivative spectrophotometric, optimization, kinetic and isotherm study. *Ultrasonics Sonochemistry* 2016, Vol. 32, pp. 119–131.
11. M.J. AHMED: Application of agricultural based activated carbons by microwave and conventional activations for basic dye adsorption: Review. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2016, Vol. 4, pp. 89–99.
12. 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* 2012, Vol. 102, pp. 148–164.
13. S. RANGABHASHIYAM, N. ANU, N. SELVARAJU: Sequestration of dye from textile industry wastewater using agricultural waste products as adsorbents. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2013, Vol. 1, pp. 629–641.
14. T. AHMAD, M. DANISH, M. RAFATULLAH, A. GHAZALI, O. SULAIMAN, R. HASHIM, M. NASIR, M. IBRAHIM: The use of date palm as a potential adsorbent for wastewater treatment: A review. *Environmental Science and Pollution Research* 2012, Vol. 19, pp. 1464–1484.
15. F. KAOUAH, S. BOUMAZA, T. BERRAMA, M. TRARI, Z. BENDJAMA: Preparation and characterization of activated carbon from wild olive cores (oleaster) by H_3PO_4 for the removal of Basic Red 46. *Journal of Cleaner Production* 2013, Vol. 54, pp. 296–306.
16. M.U. DURAL, L. CAVAS, S.K. PAPAGEORGIOU, F.K. KATSAROS: Methylene blue adsorption on activated carbon prepared from *Posidonia oceanica* (L.) dead leaves: Kinetics and equilibrium studies. *Chemical Engineering Journal* 2011, Vol. 168, pp. 77–85.
17. P. SHARMA, H. KAUR, M. SHARMA, V. SAHORE: A review on applicability of naturally available adsorbents for the removal of hazardous dyes from aqueous waste. *Environmental Monitoring and Assessment* 2011, Vol. 183, pp. 151–195.
18. S. RANGABHASHIYAM, N. ANU, N. SELVARAJU: Sequestration of dye from textile industry wastewater using agricultural waste products as adsorbents. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2013, Vol. 1, pp. 629–641.
19. T. JÓŹWIĄK, U. FILPKOWSKA, J. RODZIEWICZ, A. MIELCAREK, D. OWCZARKOWSKA: Zastosowanie kompostu jako taniego sorbentu do usuwania barwników z roztworów wodnych. *Rocznik Ochrona Środowiska* 2013, vol. 15, ss. 2398–2411.
20. J.L. FIGUEIREDO, J.P.S. SOUSA, C.A. ORGE, M.F.R. PEREIRA, J.J.M. ÓRFAO: Adsorption of dyes on carbon xerogels and templated carbons: Influence of surface chemistry. *Adsorption* 2011, Vol. 17, pp. 431–441.
21. J. GOSCIANSKA, M. MARCINIĄK, R. PIETRZAK: Ordered mesoporous carbons modified with cerium as effective adsorbents for azo dyes removal. *Separation and Purification Technology* 2015, Vol. 154, pp. 236–245.
22. D. ZHAO, W. ZHANG, C. CHEN, X. WANG: Adsorption of methyl orange dye onto multiwalled carbon nanotubes. *Procedia Environmental Sciences* 2013, Vol. 18, pp. 890–895.
23. L. LI, L. YUJING, W. JIAPING, L. SHUANGXI, Z. TAN: Adsorption characteristics of activated carbon derived from scrap tires for malachite green: Influence of small organics. *Transactions of Tianjin University* 2013, Vol. 19, pp. 425–429.
24. E.L.K. MUI, W.H. CHEUNG, M. VALIX, G. MCKAY: Mesoporous activated carbon from waste tyre rubber for dye removal from effluents. *Microporous and Mesoporous Materials* 2010, Vol. 130, pp. 287–294.
25. S. EFTEKHARI, A. HABIBI-YANGJEH, S. SOHRABNEZHAD: Application of AIMCM-41 for competitive adsorption of methylene blue and rhodamine B: Thermodynamic and kinetic studies. *Journal of Hazardous Materials* 2010, Vol. 178, pp. 349–355.
26. X. DONG, J. FU, X. XIONG, C. CHEN: Preparation of hydrophilic mesoporous carbon and its application in dye adsorption. *Materials Letters* 2011, Vol. 65, pp. 2486–2488.
27. C.K. LEE, S.S. LIU, L.C. JUANG, C.C. WANG, K.S. LIN, M.D. LYU: Application of MCM-41 for dyes removal from wastewater. *Journal of Hazardous Materials* 2007, Vol. 147, pp. 997–1005.
28. J. CHOMA, Ł. OSUCHOWSKI, M. MARSZEWSKI, M. JARONIEC: Highly microporous polymer-based carbons for CO_2 and H_2 adsorption. *RSC Advances* 2014, Vol. 4, pp. 14795–14802.
29. G. MAKOMASKI, W. CIESIŃSKA, J. ZIELIŃSKI: Zastosowanie odpadów poli(tereftalanu etyleny) lub żywicy fenolowo-formaldehydowej do otrzymywania węgla aktywnych *Polimery* 2012, vol. 57, nr 9, ss. 635–639.
30. M.A. NAHIL, P.T. WILLIAMS: Activated carbons from acrylic textile waste. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2010, Vol. 89, pp. 51–59.
31. H. GHORBANI, H. TAVANAI, M. MORSHED: Fabrication of activated carbon nanoparticles from PAN precursor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2014 Vol. 110, pp. 12–17.
32. J. CHOMA, K. STACHURSKA, M. MARSZEWSKI, M. JARONIEC: Equilibrium isotherms and isosteric heat for CO_2 adsorption on nanoporous carbons from polymers. *Adsorption* 2016, Vol. 22, pp. 581–588.
33. J. CHOMA, K. STACHURSKA, Ł. OSUCHOWSKI, A. DZIURA, M. JARONIEC: Adsorpcja dwutlenku węgla na węglach aktywnych otrzymanych z prekursorów polimerowych (Carbon dioxide adsorption on activated carbons obtained from polymeric precursors). *Ochrona Środowiska* 2015, vol. 37, nr 4, ss. 1–6.
34. S. RONKA: Properties of novel spherical carbon adsorbents synthesized from phosphorylated polymeric precursors. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2014, Vol. 110, pp. 390–400.
35. T.Y. MA, L. LIU, Z.Y. YUAN: Direct synthesis of ordered mesoporous carbons. *Chemical Society Reviews* 2013, Vol. 42, pp. 3977–4003.
36. 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* 2011, Vol. 360, pp. 725–730.
37. J. LI, D.H.L. NG, P. SONG, C. KONG, Y. SONG, P. YANG: Preparation and characterization of high-surface area activated carbon fibers from silkworm cocoon waste for congo red adsorption. *Biomass and Bioenergy* 2015, Vol. 75, pp. 189–200.
38. J. GOSCIANSKA, M. MARCINIĄK, R. PIETRZAK: Mesoporous carbons modified with lanthanum(III) chloride for methyl orange adsorption. *Chemical Engineering Journal* 2014, Vol. 247, pp. 258–264.
39. Z. QIANG, B. GURKAN, J. MA, X. LIU, Y. GUO, M. CAKMAK, K.A. CAVICCHI, B.D. VOGT: Roll-to-roll fabrication of high surface area mesoporous carbon with process-tunable pore texture for optimization of adsorption capacity of bulky organic dyes. *Microporous and Mesoporous Materials* 2016, Vol. 227, pp. 57–64.
40. L. TANG, Y. CAI, G. YANG, Y. LIU, G. ZENG, Y. ZHOU, S. LI, J. WANG, S. ZHANG, Y. FANG, Y. HE: Cobalt nanoparticles-embedded magnetic ordered mesoporous carbon for highly effective adsorption of rhodamine B. *Applied Surface Science* 2014, Vol. 314, pp. 746–753.
41. P.K. TRIPATHI, M. LIU, Y. ZHAO, X. MA, L. GAN, O. NOONAN, C. YU: Enlargement of uniform micropores in hierarchically ordered micro-mesoporous carbon for high level decontamination of bisphenol A. *Royal Society of Chemistry* 2014, Vol. 2, pp. 8534–8544.
42. Z. WU, D. ZHAO: Ordered mesoporous materials as adsorbents. *The Royal Society of Chemistry* 2011, Vol. 47, pp. 3332–3338.

43. B. KAYRANLI: Adsorption of textile dyes onto iron based waterworks sludge from aqueous solution; isotherm, kinetic and thermodynamic study. *Chemical Engineering Journal* 2011, Vol. 173, pp. 782–791.
44. W. PŁAZIŃSKI, W. RUDZIŃSKI: Kinetyka adsorpcji na granicy faz roztwór/ciało stałe. Znaczenie równań pseudo-first order oraz pseudo-second order. *Wiadomości Chemiczne* 2011, vol. 65, ss. 11–12.

Czubaszek, M., Choma, J. Kinetic Studies of Selected Dye Adsorption from Aqueous Solutions on Nanoporous Carbons Obtained from Polymeric Precursors. *Ochrona Środowiska* 2016, Vol. 38, No. 4, pp. 3–12.

Abstract: Adsorption kinetics of the selected dyes (Acid Orange 7, Acid Orange 52 and Basic Blue 9) from aqueous solutions were studied on three porous materials. Two of them were laboratory powdered carbons obtained from polymeric precursors, while the third one was a commercial micro-mesoporous activated carbon from Chemviron Carbon, used for reference purposes. The first laboratory adsorbent was an active carbon with a high micropore volume, synthesized from the sulfonated styrene-divinylbenzene resin. The second one was an ordered, mesoporous carbon obtained from phenol-formaldehyde resin by soft-templating. The adsorption kinetics data was illustrated using the pseudo-first and pseudo-second order

models. The correlation coefficient values close to unity proved that adsorption of selected dyes on the studied active carbons proceeded according to the pseudo-second order model. It was demonstrated that the adsorption kinetics differed significantly between the studied materials. The active carbon obtained from the sulfonated styrene-divinylbenzene resin was the quickest (minutes) to reach the adsorption equilibrium, while the commercial one was the slowest (hours). Additionally, the studied carbons displayed significantly different adsorption capacities. The activated carbon obtained from the sulfonated styrene-divinylbenzene resin was the best adsorbent and 400 mg/dm^3 was a dose sufficient to remove 100% of the dye from 150 mg/dm^3 solution. For the remaining two carbons that dose was five times higher.

Keywords: Adsorption from aqueous solutions, dyes, porous carbons, adsorption kinetics.