

Marzena Czubaszek, Jerzy Choma

Badania adsorpcji wybranych barwników z roztworów wodnych na nanoporowatych materiałach węglowych w warunkach dynamicznych

Wyniki badań pokazują, że adsorpcja jest wiodącą metodą usuwania z wody szkodliwych zanieczyszczeń organicznych [1,2] i nieorganicznych [3,4], w tym także barwników [5,6]. Technika ta jest stosowana na dużą skalę, głównie z uwagi na znaczną skuteczność usuwania zanieczyszczeń, możliwość wielokrotnego wykorzystania adsorbentu w postaci złoża filtracyjnego, a także łatwość prowadzenia tego procesu w porównaniu na przykład z koagulacją czy metodami strąceniowymi [7]. Porowate materiały węglowe, z uwagi na dużą powierzchnię właściwą i dużą objętość porów oraz znaczną wytrzymałość mechaniczną, są – jak się wydaje – idealnymi adsorbentami do usuwania różnego rodzaju zanieczyszczeń rozpuszczonych w wodzie. Jakkolwiek węgiel aktywny jest wiodącym adsorbentem w technikach adsorpcyjnych, to również inne materiały porowate mogą być przydatne w procesach usuwania z wody szkodliwych związków organicznych i nieorganicznych. Na szczególną uwagę zasługują w tym względzie mezoporowate materiały węglowe otrzymywane w warunkach laboratoryjnych metodą twardego lub miękkiego odwzorowania [8,9]. Podczas ich wytwarzania dąży się do optymalizacji wartości takich parametrów, jak powierzchnia właściwa, objętość i wielkość porów, szybkość kinetyki adsorpcji czy ilość i rodzaj grup funkcyjnych. Tym samym polepsza się sprawność tych materiałów w usuwaniu na przykład szkodliwych związków barwnych z roztworów wodnych. Oczyszczanie wody może być także realizowane za pomocą adsorpcji z wykorzystaniem takich nanomateriałów węglowych, jak fulereny [10], nanorurki węglowe [11,12] czy chętnie ostatnio stosowane materiały grafenowe [13,14]. Wyniki badań potwierdzają, że odpowiednia modyfikacja powierzchni materiałów węglowych zwiększa skuteczność zatrzymywania różnych szkodliwych zanieczyszczeń wody, włącznie z zanieczyszczeniami barwnymi. Adsorbenty te modyfikuje się przez wprowadzenie do nich różnych tlenowych grup funkcyjnych [15] czy też ich łączenie z innymi materiałami porowatymi w celu otrzymania kompozytów [16], co w konsekwencji wywołuje na przykład elektrostatyczne oddziaływanie cząsteczek zanieczyszczeń z powierzchnią węgla [17].

Badania właściwości adsorpcyjnych materiałów węglowych w stosunku do zanieczyszczeń w roztworach wodnych koncentrują się głównie na statyce adsorpcji, natomiast dynamika adsorpcji analizowana jest w znacznie

mniej stopniu [18]. Jakkolwiek do określenia ogólnej charakterystyki adsorbentu wystarczy wyznaczyć izotermę adsorpcji danego adsorbentu, to jednak w przypadku praktycznego wykorzystania takiego adsorbentu wiedza z zakresu statyki adsorpcji – jak się wydaje – jest niewystarczająca i trzeba badać także jej dynamikę [19]. Z literatury naukowej wynika, że metody przepływowe stosowane w adsorpcji, na przykład barwników syntetycznych, prowadzone są w dużej mierze na biosorbentach czy materiałach odpadowych [20–22]. Jest to w pełni uzasadnione, mimo że materiały te nie wykazują na ogół dużej wydajności adsorpcji, lecz można je stosować w większych dawkach, ponieważ są łatwo dostępne i tanie. Materiały węglowe otrzymywane w celach badawczych w laboratoriach są zdecydowanie rzadziej analizowane w warunkach przepływowych (dynamicznych) niż porcjowych (statycznych). Niekiedy otrzymywanie takich materiałów jest dość kosztowne, nawet w małej ilości, stąd też ich badanie w kolumnach adsorpcyjnych nie jest zbyt częste.

Badania dynamiki adsorpcji rozpoczyna się w małej skali, a dopiero następnie eksperymenty przeprowadza się z dobrym odwzorowaniem w dużej skali [23]. Wykorzystując wyniki badań dynamiki adsorpcji w skali laboratoryjnej wyznacza się wartości odpowiednich parametrów charakteryzujących skuteczność usuwania barwnych zanieczyszczeń organicznych z roztworów wodnych. Dotyczy to zwłaszcza prędkości przepływu roztworu barwnika przez kolumnę, stężenia badanych barwników oraz masy zastosowanego adsorbentu, a tym samym wysokości jego warstwy w kolumnie adsorpcyjnej. Badania dynamiki adsorpcji służą na przykład do określenia, na ile dany adsorbent może być przydatny do oczyszczania wody czy ścieków ze związków organicznych, w tym barwników. Czas tak zwanego przebiecia złoża, czas wysycenia złoża oraz kształt krzywej przebiecia dostarczają informacji, które charakteryzują sposób działania złoża adsorpcyjnego. Autorzy pracy [24] prowadzili badania dynamiczne przebiegu adsorpcji barwnika o nazwie Acid Orange 7 (orańż kwasowy II) na węglu aktywnym. Potwierdzono, że nadmierne zwiększenie strumienia objętości roztworu przepływającego przez kolumnę adsorpcyjną powodowało zmniejszenie skuteczności adsorpcji barwnika. Zwiększenie wartości tego parametru z $7,9 \text{ cm}^3/\text{min}$ do $15 \text{ cm}^3/\text{min}$ spowodowało, że czas kontaktu roztworu barwnika (o stężeniu $100 \text{ mg}/\text{dm}^3$) ze złożem (o masie 2 g) był zbyt mały. Z tego względu bardzo istotne jest wyznaczenie właściwej wartości prędkości przepływu przez kolumnę w celu usunięcia jak największej ilości barwnika z roztworu wodnego, co dodatkowo wpływa na

lepsze wykorzystanie złoża adsorbentu. Wpływ prędkości przepływu roztworu barwnika przez kolumnę badano również w pracy [25], przy czym w tym wypadku adsorbentem był węgiel aktywny otrzymany z odpadów rolnych, a barwnikiem błękit metylenowy o stężeniu 100 mg/dm^3 . Przyjęte wartości strumienia objętości roztworu wynosiły $5 \text{ cm}^3/\text{min}$, $10 \text{ cm}^3/\text{min}$ oraz $15 \text{ cm}^3/\text{min}$, a wysokość złoża węgla była równa 2 cm, 3 cm lub 4 cm. Największą wartość adsorpcji błękitu metylenowego (126 mg/g) otrzymano przy najmniejszym strumieniu ($5 \text{ cm}^3/\text{min}$) oraz najwyższym złożu (4 cm), przy czym czas przebiecia złoża wynosił od 30 min (złóże o wysokości 2 cm) do 430 min (złóże o wysokości 4 cm). Jakkolwiek zwiększenie wysokości złoża w kolumnie w sposób oczywisty wpływa na zwiększenie sprawności adsorpcji, to w przypadku małych wartości parametrów struktury porowatej adsorbentu zwiększanie wysokości złoża może jednak nie przynieść aż tak dużych efektów. Często bada się również wpływ stężenia barwnika przepływającego przez złożo adsorbentu, co ma bezpośredni wpływ na czas pracy złoża – im większe stężenie barwnika tym szybciej następuje przebiecie złoża adsorpcyjnego, przy czym ważny jest czas, po którym to zjawisko występuje. Autorzy pracy [26] prowadzili badania adsorpcji barwnika RB5 (czerń helaktynowa B) w warunkach dynamicznych na węglu aktywnym otrzymanym z bambusa. Określono wpływ stężenia początkowego ($50\div 200 \text{ mg/dm}^3$), strumienia objętości oczyszczanego roztworu ($10\div 30 \text{ cm}^3/\text{min}$) i wysokości złoża adsorbentu ($40\div 80 \text{ mm}$). Największą skuteczność adsorpcji barwnika RB5 równą $39,02 \text{ mg/g}$ otrzymano przy stężeniu początkowym barwnika 100 mg/dm^3 , wysokości złoża równej 80 mm oraz strumieniu objętości roztworu $10 \text{ cm}^3/\text{min}$. W pracy [27] pokazano wyraźny wpływ zmiany stężenia barwników na czas przebiecia złoża i wysycenia adsorbentu oraz kształt krzywej przebiecia. Badano adsorpcję kationowego błękitu metylenowego i anionowej czerwieni reaktywnej 24 na węglu aktywnym. Adsorpcję dynamiczną prowadzono w następujących warunkach: stężenie początkowe barwników odpowiednio $50\div 200 \text{ mg/dm}^3$ oraz $30\div 100 \text{ mg/dm}^3$, masa węgla w kolumnie $0,2\div 0,8 \text{ g}$, strumień objętości oczyszczanego roztworu $3\div 7 \text{ cm}^3/\text{min}$. Ostatecznie najlepsze wyniki adsorpcji błękitu metylenowego wynosiły $103,06 \text{ mg/g}$, zaś czerwieni reaktywnej 24 – $15,68 \text{ mg/g}$. Największa adsorpcja obu barwników miała miejsce przy ich początkowym stężeniu odpowiednio 100 mg/dm^3 oraz 50 mg/dm^3 , strumieniu objętości równym $5 \text{ cm}^3/\text{min}$ oraz masie węgla wynoszącej $0,5 \text{ g}$. Krzywe przebiecia w tych warunkach miały ostry przebieg w przypadku obu barwników.

Należy podkreślić, że badania adsorpcyjne w warunkach dynamicznych odgrywają bardzo ważną rolę w ocenie możliwości stosowania tego procesu w skali technicznej. Z tego względu celem niniejszej pracy było zbadanie dynamicznej adsorpcji trzech barwników (oranż II, oranż metylowy i błękit metylenowy) z roztworów wodnych na czterech nanomateriałach węglowych. W laboratorium otrzymano trzy z nich – zredukowany tlenek grafenu oraz mikroporowaty i mezoporowaty materiał węglowy. W celach porównawczych w badaniach zastosowano handlowy węgiel aktywny AC-F400.

Materiały

Barwniki zastosowane w badaniach pochodziły z firmy Sigma-Aldrich: dwa anionowe z grupy barwników azowych – oranż II (OII) i oranż metylowy (OM) oraz kationowy z grupy barwników tiazynowych – błękit metylenowy (BM).

Materiałami węglowymi wykorzystanymi w pracy były zredukowany tlenek grafenu (rGO) otrzymany metodą chemiczną [28], mikroporowaty węgiel aktywny (AC-SDVB) otrzymany z prekursora polimerowego – sulfonowanej żywicy styrenowo-diwinylbenzenowej [29], uporządkowany węgiel mezoporowaty (OMC-PF) otrzymany metodą miękkiego odwzorowania z żywicy fenolowo-formaldehydowej [30] oraz handlowy węgiel aktywny (AC-F400) z firmy Chemviron Carbon. W tabeli 1 zestawiono charakterystyczne dane opisujące badane materiały węglowe, uzyskane na podstawie niskotemperaturowych (-196°C) izoterm adsorpcji azotu.

Tabela 1. Parametry struktury porowatej badanych materiałów węglowych

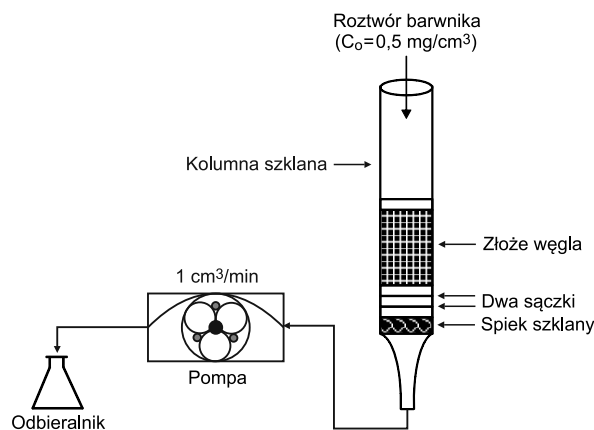
Table 1. Porous structure parameters of the studied carbon materials

Parametr, jednostka	Materiał węglowy			
	rGO	AC-SDVB	OMC-PF	AC-F400
S_{BET} , m^2/g	2280	2480	660	1260
V_c , cm^3/g	1,50	1,33	0,65	0,73
V_{mi} , cm^3/g	0,81	1,07	0,18	0,54
V_{me} , cm^3/g	0,69	0,26	0,47	0,19
M, %	54	80	28	74

S_{BET} – powierzchnia właściwa wyznaczona metodą BET, V_c – całkowita objętość porów, V_{mi} – objętość mikroporów, V_{me} – objętość mezoporów, M – mikroporowatość (udział objętości mikroporów w całkowitej objętości porów)

Metody badawcze

Badania dynamiki adsorpcji prowadzono z użyciem porowatego materiału węglowego w ilości $0,2 \text{ g}$ (sucha masa) i wymiarach ziaren około $0,2 \text{ mm}$, umieszczonego w szklanej kolumnie o średnicy 1 cm i wysokości 14 cm (rys. 1). Wysokość złoża węgla była zróżnicowana i zależnie od adsorbentu wynosiła $0,5 \text{ cm}$ (OMC-PF), 1 cm (AC-SDVB i AC-F400) oraz 2 cm (rGO). Przed rozpoczęciem właściwych badań przez złożo węgla przepuszczano wodę destylowaną w ciągu 1 h , po czym pozostawiono nasączone złożo przez 24 h . Dopiero po tym czasie przez warstwę adsorbentu przepuszczano roztwór odpowiedniego barwnika o stężeniu początkowym około $0,5 \text{ mg/cm}^3$ w kierunku z góry ku dołowi, utrzymując stałą wartość strumienia objętości równą $1 \text{ cm}^3/\text{min}$ (prędkość filtracji $0,76 \text{ m/h}$).



Rys. 1. Schemat kolumny adsorpcyjnej ze złożem węgla
Fig. 1. Flow diagram of adsorption column with carbon bed

Zastosowano pompę perystaltyczną w celu zapewnienia stałej prędkości przepływu roztworu przez kolumnę. Próbkę filtratu o objętości 10 cm^3 pobierano w odstępach co 10 min. Stężenie barwnika w filtracie określano za pomocą spektrofotometru UV-VIS (Rayleigh, Chiny), przy długości fali odpowiadającej maksimum absorpcji danego barwnika (OM – $\lambda=465\text{ nm}$, OII – $\lambda=483\text{ nm}$, BM – $\lambda=663\text{ nm}$). Wyznaczone wartości adsorpcji dynamicznej były średnią arytmetyczną z dwóch równoległych eksperymentów.

Obliczenia

Do opisu adsorpcji dynamicznej barwników na porowatych materiałach węglowych zastosowano modele Thomasa (1) oraz Yoona-Nelsona (2), opisane następującymi równaniami [31]:

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{k_{Th}q_0m}{v} - k_{Th}C_0t\right)} \quad (1)$$

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{\exp(k_{YN}t - \theta k_{YN})}{1 + \exp(k_{YN}t - \theta k_{YN})} \quad (2)$$

w których:

C_t – stężenie barwnika w filtracie po czasie t , mg/cm^3

C_0 – początkowe stężenie roztworu barwnika, mg/cm^3

k_{Th} – stała równania Thomasa, $\text{cm}^3/(\text{min}\cdot\text{mg})$

q_0 – adsorpcja dynamiczna, mg/g

m – masa węgla w kolumnie, g

v – strumień objętości roztworu, cm^3/min

k_{YN} – stała równania Yoona-Nelsona, $1/\text{min}$

θ – czas, po którym wysycenie złoża węgla barwnikiem osiągnęło 50%, min

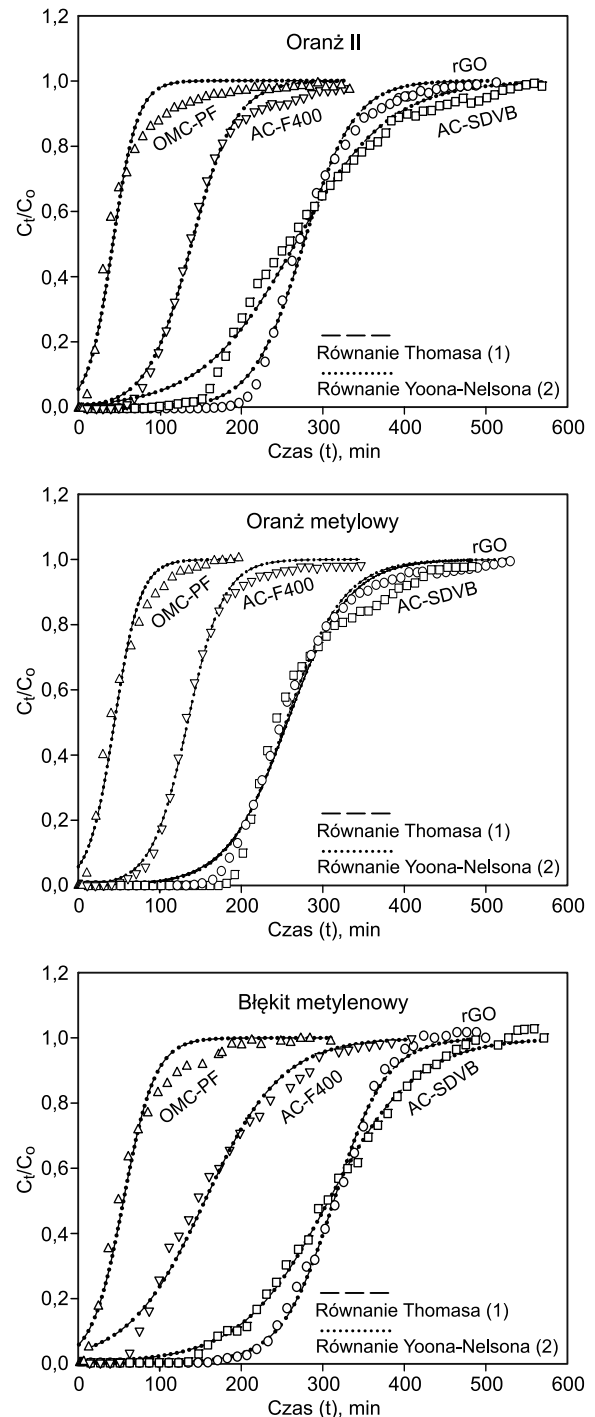
Dyskusja wyników

Badania adsorpcji dynamicznej prowadzono aż do momentu wysycenia złoża węgla. Jeśli stężenie barwnika w filtracie osiąga 95% wartości początkowej, to często ten moment uznaje się za wysycenie złoża, natomiast przebiecie złoża ma miejsce wówczas, gdy stężenie barwnika w filtracie osiąga wartość równą 10% stężenia wyjściowego [27]. W niniejszej pracy pomiary wykonywano tak długo, aż stężenie barwnika w filtracie (C_t) wyniosło 99% wartości początkowej, natomiast jako moment przebiecia złoża przyjęto czas, po którym stężenie barwnika w filtracie wynosiło tylko 5% stężenia wyjściowego. Zgodnie z tym założeniem, parametr θ w równaniu (2) oznacza czas będący połową czasu potrzebnego do uzyskania praktycznie całkowitego wysycenia złoża węgla aktywnego danym barwnikiem, określonego na 99%.

Wyniki badań adsorpcji dynamicznej trzech barwników (OM, OII i MB) na czterech porowatych materiałach węglowych (rGO, AC-SDVB, OMC-PF i AC-F400) w postaci krzywych przebiecia złoża przedstawiono na rysunku 2. Z otrzymanych krzywych wynika, że niezależnie od rodzaju zastosowanego barwnika kolejność przebiecia złoża, w przypadku wszystkich badanych adsorbentów była praktycznie taka sama. Zjawisko to wystąpiło najwcześniej w złożu węgla OMC-PF (po prawie 10 min), później w złożu handlowego węgla AC-F400 (około 1 h), natomiast najdłuższy czas przebiecia (ponad 2-krotnie dłuższy w stosunku do węgla handlowego AC-F400) stwierdzono

w przypadku materiałów węglowych AC-SDVB i rGO, przy czym czas przebiecia złoża rGO był nieco dłuższy niż AC-SDVB w przypadku barwników OII i MB (2÷3 h).

Należy podkreślić, że czas wysycenia badanych węgli układał się w podobnej kolejności jak czas przebiecia złoża. Najkrótszym czasem wysycenia charakteryzował się węgiel OMC-PF, następnie AC-F400, dalej rGO, a najdłuższym AC-SDVB. Oznacza to również, że najmniejszą pojemność adsorpcyjną miał węgiel OMC-PF, a największą – AC-SDVB. Wysycenie złoża AC-SDVB barwnikiem OM nastąpiło po około 7 h, barwnikiem OII po około 7,5 h, natomiast w przypadku barwnika BM czas ten wynosił około 6,3 h. Szczegółowe dane dotyczące czasu przebiecia i czasu wysycenia złoża poszczególnych węgli zebrano w tabeli 2.



Rys. 2. Krzywe przebiecia złoża węgla w kolumnie adsorpcyjnej
Fig. 2. Breakthrough curves for a carbon adsorption bed

Tabela 2. Wartości czasu przebiccia (t_p) i czasu wysycenia (t_w) złoza węgla w kolumnie adsorpcyjnej
 Table 2. Breakthrough time (t_p) and saturation time (t_w) for the carbon bed of adsorption column

Materiał węglowy	Oranż II		Oranż metylowy		Błękit metylenowy	
	t_p , min	t_w , min	t_p , min	t_w , min	t_p , min	t_w , min
rGO	198	409	165	400	167	339
AC-SDVB	146	453	195	419	123	381
OMC-PF	8,5	61	7	120	7,5	146
AC-F400	66	285	61	222	47	261

Tabela 3. Parametry równań Thomasa i Yoona-Nelsona ($m=0,2g$, $v=1\text{ cm}^3/\text{min}$)
 Table 3. Parameters of Thomas and the Yoon-Nelson equations ($m=0.2g$, $v=1\text{ cm}^3/\text{min}$)

Równanie	Parametr, jednostka	Barwnik	Materiał węglowy			
			rGO	AC-SDVB	OMC-PF	AC-F400
Thomasa (1)	$k_{Th} \cdot 10^2$, $\text{cm}^3/(\text{min} \cdot \text{mg})$	oranż II	6,31	3,44	12,8	7,23
		oranż metylowy	5,64	5,40	12,6	9,11
		błękit metylenowy	7,95	4,95	12,9	5,33
	q_0 , mg/g	oranż II	706	669	107	355
		oranż metylowy	640	641	111	332
		błękit metylenowy	612	576	110	309
	R^2	oranż II	0,9954	0,9900	0,9746	0,9931
		oranż metylowy	0,9955	0,9809	0,9819	0,9966
		błękit metylenowy	0,9977	0,9976	0,9830	0,9842
Yoona-Nelsona (2)	$k_{YN} \cdot 10^2$, $1/\text{min}$	oranż II	3,12	1,68	6,36	3,58
		oranż metylowy	2,84	2,69	6,31	4,51
		błękit metylenowy	3,73	2,23	6,18	2,55
	θ , min	oranż II	285	274	44	143
		oranż metylowy	254	256	44	134
		błękit metylenowy	261	256	46	129
	R^2	oranż II	0,9955	0,9901	0,9745	0,9932
		oranż metylowy	0,9956	0,9808	0,9820	0,9965
		błękit metylenowy	0,9978	0,99,75	0,9931	0,9841

Otrzymane krzywe przebiccia opisano równaniami Thomasa (1) i Yoona-Nelsona (2) [31], otrzymując w ten sposób dodatkowe parametry charakteryzujące badane adsorbenty węglowe (tab. 3). Największe wartości adsorpcji dynamicznej (q_0) uzyskano w przypadku usuwania oranżu II na węglach rGO (706 mg/g) i AC-SDVB (669 mg/g), przy czym adsorpcja na handlowym węglu AC-F400 była prawie dwukrotnie mniejsza. Badane materiały węglowe adsorbowały najwięcej oranżu II, nieco mniej oranżu metylowego, a najmniej błękitu metylenowego. Porównując skuteczność adsorpcji badanych barwników, najdłuższy czas, po którym nastąpiło 50% wysycenie złoza węgla uzyskano w przypadku oranżu II, na co wskazują wyniki obliczeń otrzymane za pomocą modelu Yoona-Nelsona. Czas ten w przypadku zredukowanego tlenku grafenu wyniósł 285 min, a w przypadku mikroporowatego węgla AC-SDVB – 274 min. Oba zastosowane równania, niemal z jednakową dokładnością, dobrze opisywały krzywe przebiccia (dlatego krzywe aproksymujące przedstawione na rysunku 2 praktycznie się pokrywały), a współczynniki korelacji przyjmowały duże wartości – największą wartość ($R^2=0,9978$) uzyskano w przypadku adsorpcji błękitu metylenowego na zredukowanym tlenku grafenu.

Podsumowanie

Użyte w badaniach materiały węglowe (zredukowany tlenek grafenu (rGO), mikroporowaty węgiel aktywny (AC-SDVB) otrzymany z sulfonowanej żywicy styrenowo-diwinylbenzenowej, uporządkowany węgiel mezo-porowaty (OMC-PF) otrzymany z żywicy fenolowo-formaldehydowej oraz handlowy węgiel aktywny (AC-F400)) charakteryzowały się bardzo zróżnicowaną strukturą porowatą, a tym samym różnymi właściwościami adsorpcyjnymi względem barwników usuwanych z roztworów wodnych (oranż metylowy, oranż II oraz błękit metylenowy).

W pracy określono wartości parametrów badań adsorpcyjnych w warunkach przepływowych (masa węgla, stężenie początkowe roztworu barwnika oraz prędkość przepływu roztworu barwnika przez kolumnę), które pozwoliły na wykonanie badań adsorpcji dynamicznej na zróżnicowanych adsorbentach. Otrzymane wartości adsorpcji barwników były duże, szczególnie na węglu aktywnym AC-SDVB oraz zredukowanym tlenku grafenu. Dynamiczna pojemność adsorpcyjna tych węgli była znacząco większa od pojemności handlowego węgla aktywnego AC-F400 przeznaczonego do adsorpcji z roztworów wodnych.

Prof. J. Choma – praca została częściowo sfinansowana ze środków projektu 2016/23/B/ST5/00532, przyznanej przez Narodowe Centrum Nauki.

LITERATURA

1. M. J. AHMED: Adsorption of quinolone, tetracycline, and penicillin antibiotics from aqueous solution using activated carbons: Review. *Environmental Toxicology and Pharmacology* 2017, Vol. 50, pp. 1–10.
2. 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.
3. I. A. AGUAYO-VILLARREAL, A. BONILLA-PETRICIO-LET, R. MUNIZ-VALENCIA: Preparation of activated carbons from pecan nutshell and their application in the antagonistic adsorption of heavy metal ions. *Journal of Molecular Liquids* 2017, Vol. 230, pp. 686–695.
4. S. AMERKHAANOVA, R. SHLYAPOV, A. UALI: The active carbons modified by industrial wastes in process of sorption concentration of toxic organic compounds and heavy metals ions. *Colloids and Surfaces* 2017, Vol. A 532, pp. 36–40.
5. M. J. AHMED: Preparation of activated carbons from date (*Phoenix dactylifera* L.) palm stones and application for wastewater treatments: Review. *Process safety and environmental protection* 2016, Vol. 102, pp. 168–182.
6. N. P. RAVAL, P. U. SHAH, N. K. SHAHA: Adsorptive amputation of hazardous azo dye Congo Red from wastewater: A critical review. *Environmental Science and Pollution Research* 2016, Vol. 23, pp. 14810–14853.
7. N. EMAD, E. QADA, S. J. ALLEN, G. M. WALKER: Adsorption of basic dyes from aqueous solution onto activated carbons. *Chemical Engineering Journal* 2008, Vol. 135, pp. 174–184.
8. W. XIN, Y. SONG: Mesoporous carbons: recent advances in synthesis and typical applications. *The Royal Society of Chemistry* 2015, Vol. 5, pp. 83239–83285.
9. Y. LI, X. LU, R. YANG, W. TONG, L. XU, L. de BONDELON, H. WANG, J. ZHU, Q. GE: Adsorption of berberine hydrochloride onto mesoporous carbons with tunable pore size. *The Royal Society of Chemistry* 2016, Vol. 6, pp. 28219–28228.
10. O. ALVER, C. PARLAK, P. RAMASAMI: MC19 (M_{1/4}B, Si, Al and Ga) fullerenes: Adsorption mechanisms of 1,4-diformylpiperazine. *Adsorption Science & Technology* 2018, Vol. 36, pp. 788–796.
11. M. C. NCIBI, M. SILLANPAA: Mesoporous carbonaceous materials for single and simultaneous removal of organic pollutants: Activated carbons vs. carbon nanotubes. *Journal of Molecular Liquids* 2015, Vol. 207, pp. 237–247.
12. I. M. JAURIS, S. B. FAGAN, M. A. ADEBAYO, F. M. MACHADO: Adsorption of acridine orange and methylene blue synthetic dyes and anthracene on single wall carbon nanotubes: A first principle approach. *Computational and Theoretical Chemistry* 2016, Vol. 1076, pp. 42–50.
13. W. PENG, H. LI, Y. LIU, S. SONG: A review on heavy metal ions adsorption from water by graphene oxide and its composites. *Journal of Molecular Liquids* 2017, Vol. 230, pp. 496–504.
14. G. MOUSSAVI, Z. HOSSAINI, M. POURAKBAR: High-rate adsorption of acetaminophen from the contaminated water onto double-oxidized graphene oxide. *Chemical Engineering Journal* 2016, Vol. 287, pp. 665–673.
15. J. WANG, B. CHEN: Adsorption and coadsorption of organic pollutants and a heavy metal by graphene oxide and reduced graphene materials. *Chemical Engineering Journal* 2015, Vol. 281, pp. 379–388.
16. S. O. AKPOTU, B. MOODLEY: Synthesis and characterization of citric acid grafted MCM-41 and its adsorption of cationic dyes. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2016, Vol. 4, pp. 4503–4513.
17. H. SADEGH, G. A. M. ALI, V. K. GUPTA, A. S. H. MAKHLOUF, R. SHAHRYARI-GHOSHEKANDI, M. N. NADAGOUDA, M. SILLANPAA, E. MEGIEL: The role of nanomaterials as effective adsorbents and their applications in wastewater treatment. *Journal of Nanostructure in Chemistry* 2017, Vol. 7, pp. 1–14.
18. 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.
19. Y. S. AL-DEGS, M. A. M. KHRAISHEH, S. J. ALLEN, M. N. AHMAD: Adsorption characteristics of reactive dyes in columns of activated carbon. *Journal of Hazardous Materials* 2009, Vol. 165, pp. 944–949.
20. D. CHARUMATHI, N. DAS: Packed bed column studies for the removal of synthetic dyes from textile wastewater using immobilised dead *C. tropicalis*. *Desalination* 2012, Vol. 285, pp. 22–30.
21. S. SADAF, H. N. BHTTI: Batch and fixed bed column studies for the removal of Indosol Yellow BG dye by peanut husk. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 2014, Vol. 45, pp. 541–553.
22. S.-L. CHAN, Y. P. TAN, A. H. ABDULLAH, S.-T. ONG: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of a new potential biosorbent for the removal of Basic Blue 3 and Congo Red dyes: Pineapple (*Ananas comosus*) plant stem. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 2016, Vol. 61, pp. 306–315.
23. S. SARAF, V. K. VAIDYA: Microcolumn studies of dye biosorption from textile effluent on to dead biomass of *Rhizopus arrhizus* NCIM 997. *Environmental Progress & Sustainable Energy* 2018, Vol. 37, pp. 355–366.
24. J. LI, Y. DU, B. DENG, K. ZHU, H. ZHANG: Activated carbon adsorptive removal of azo dye and peroxydisulfate regeneration: From a batch study to continuous column operation. *Environmental Science and Pollution Research* 2017, Vol. 24, pp. 4932–4941.
25. A. KUMAR, H. M. JENA: Removal of methylene blue and phenol onto prepared activated carbon from fox nutshell by chemical activation in batch and fixed-bed column. *Journal of Cleaner Production* 2016, Vol. 137, pp. 1246–1259.
26. A. A. AHMAD, B. H. HAMEED: Fixed-bed adsorption of reactive azo dye onto granular activated carbon prepared from waste. *Journal of Hazardous Materials* 2010, Vol. 175, pp. 298–303.
27. W. LI, Q. YUE, P. TU, Z. MA, B. GAO, J. LI, X. XU: Adsorption characteristics of dyes in columns of activated carbon prepared from paper mill sewage sludge. *Chemical Engineering Journal* 2011, Vol. 178, pp. 197–203.
28. B. SZCZEŚNIAK, Ł. OSUCHOWSKI, J. CHOMA M. JARONIEC: Highly porous carbons obtained by activation of polypyrrole/reduced graphene oxide as effective adsorbents for CO₂, H₂ and C₆H₆. *Journal of Porous Materials* 2018, Vol. 25, pp. 621–627.
29. 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. 3–8.
30. J. CHOMA, K. JEDYNAK, D. JAMIOŁA, M. JARONIEC: Wpływ temperatury karbonizacji na adsorpcyjne i strukturalne właściwości mezoporowatych węgli otrzymanych metodą miękkiego odwzorowania (Influence of carbonization temperature on the adsorption and structural properties of mesoporous carbons obtained by soft templating). *Ochrona Środowiska* 2012, vol. 34, nr 2, ss. 3–8.
31. J. JANG, D. S. LEE: Enhanced adsorption of cesium on PVA-alginate encapsulated Prussian blue-graphene oxide hydrogel beads in a fixed-bed column system. *Bioresource Technology* 2016, Vol. 218, pp. 294–300.

Czubaszek, M., Choma, J. Adsorption Studies of Selected Dyes from Aqueous Solutions on Nanoporous Carbon Materials under Dynamic Conditions. *Ochrona Srodowiska* 2018, Vol. 40, No. 3, pp. 3–8.

Abstract: Dynamic adsorption of three dyes was studied: methyl orange (OM), orange II (OII) and methylene blue (MB) from aqueous solutions on four carbon materials. These were: reduced graphene oxide (rGO) obtained by the chemical method, microporous carbon prepared from a polymeric precursor – sulfonated styrene-divinyl benzene resin (AC-SDVB), ordered mesoporous carbon material obtained by soft templating from phenol-formaldehyde resin (OMC-PF) and the commercial activated carbon (AC-F400). Breakthrough curves for the above

adsorbents were determined in dynamic column experiments and Thomas and Yoon-Nelson equations were used to describe them. Dynamic dye adsorption values were high, especially for AC-SDVB microporous activated carbon and reduced graphene oxide. The highest dynamic adsorption was demonstrated for the reduced graphene oxide, rGO, which adsorbed 706 mg/g of orange II. The equations of Thomas and Yoon-Nelson well described the breakthrough curves for the carbon bed with correlation coefficients $R^2=0,97\div 0,99$.

Keywords: Nanoporous carbon materials, graphene oxide, polymeric precursor, soft template method, dynamic adsorption, synthetic dyes, methyl orange, orange II, methylene blue, breakthrough curve.