

Jerzy Choma, Marcin Kloske

## Otrzymywanie i właściwości impregnowanych węgla aktywnych

Adsorbenty węglowe są sztucznie przetworzoną postacią węgla naturalnego. Mają one znacznie rozwiniętą powierzchnię ( $200+2000 \text{ m}^2/\text{g}$ ), w związku z czym charakteryzują się bardzo dobrymi właściwościami adsorpcyjnymi. Adsorbenty węglowe o takich właściwościach wykorzystuje się między innymi do uzdatniania wody, oczyszczania gazów odlotowych, rozdzielania mieszanin gazowych, odzysku cennych składników itp. Przemysł metalurgiczny wykorzystuje adsorbenty węglowe do otrzymywania złota z jego rud. W przemyśle spożywczym wykorzystuje się je między innymi do dekofeinacji kawy, oczyszczania syropów cukrowych, odbarwiania olejów i tłuszczów, polepszania właściwości smakowych napojów alkoholowych. Przemysł farmaceutyczny korzysta z adsorbentów węglowych do oczyszczania niektórych preparatów. We współczesnej medycynie stosuje się adsorbenty węglowe w niektórych dolegliwościach układu pokarmowego, a także w aparatach do dializ i do oczyszczania krwi.

Zastosowanie gazów trujących w czasie pierwszej wojny światowej wymusiło produkcję adsorbentów węglowych na wielką skalę. Wykorzystywano je w maskach przeciwgazowych chroniących drogi oddechowe człowieka przed pochłanianiem gazów i par substancji toksycznych. Wtedy też miały miejsce pierwsze próby otrzymania adsorbentów węglowych impregnowanych chlorkiem cynku [1]. Sorbenty węglowe (impregnowane adsorbenty węglowe, w tym szczególnie impregnowane węgle aktywne) muszą więc odznaczać się dobrymi właściwościami sorpcyjnymi, a zwłaszcza jak największą pojemnością sorpcyjną, krótkim czasem przebiegu procesów sorpcyjnych oraz nieodwracalnością procesów adsorpcyjnych, a także brakiem toksycznych produktów ubocznych. Istotą stosowania sorbentów węglowych jest optymalizacja procesu oczyszczania, z uwzględnieniem kryteriów ekonomicznych i technologicznych, przy czym celem zasadniczym jest otrzymanie sorbentu uniwersalnego, mającego bardzo dobre właściwości adsorbowania par substancji trujących, takich jak iperyt, luizyt, tabun, sarin, soman, chloroacetofenon oraz fosgen, cyjanowodór, chlorocyjan, arsenowodór, fosforowodór i tlenek węgla. Przez pewien czas uważano, że jest to wyłącznie kwestia doboru katalizatora w postaci substancji impregnującej. Jednakże badania [2,3] wykazały, że rola węgla aktywnego nie sprowadza się wyłącznie do roli obojętnego nośnika, ale raczej adsorbent ten jest uczestnikiem procesów chemicznych zachodzących na jego powierzchni, np. na centrach aktywnych, węzłach sieci krystalicznej, czy też grupach funkcyjnych.

### Otrzymywanie nośników węglowych

Nośnik węglowy z naniesionymi na jego powierzchni katalizatorami jest często określany jako sorbent węglowy. Otrzymuje się go w wyniku impregnacji adsorbentu węglowego różnymi substancjami chemicznymi.

### Surowce

Właściwości nośników węglowych zależą od rodzaju i cech charakterystycznych zastosowanych prekursorów. W produkcji nośników węglowych na dużą skalę stosuje się materiały pochodzenia organicznego o niskim poziomie zanieczyszczeń, jak np. węgiel kopalny (kamienny i brunatny), torf, lignina itp. Węgla kopalne nadal są najbardziej perspektywnym materiałem do otrzymywania nośników węglowych [4]. W 1994 roku w Stanach Zjednoczonych adsorbenty węglowe produkowano w 60% z węgla, w 20% z łupin kokosów i pozostałe w 20% z drewna i innych materiałów [5]. Coraz częściej podejmuje się próby wykorzystania nowych surowców i materiałów, takich jak skorupy migdałów [5], pestki moreli [6,7], skorupy orzechów kokosowych [8–13], a także pestki oliwek [14–16], włókna jedwabiu sztucznego [17,18], polichlorek winylidenu (PVDC) [19] i polimery fenolowo-formaldehadowe [20].

### Karbonizacja

Karbonizacja jest procesem prowadzonym w temperaturze  $600+650 \text{ }^\circ\text{C}$  bez dostępu powietrza, a niekiedy również w atmosferze gazu obojętnego, najczęściej azotu. W zakresie temperatur  $400+600 \text{ }^\circ\text{C}$  większość związków organicznych ulega reakcji dehydrogenacji (odwodornienia) z wytworzeniem wolnych rodników, które z kolei tworzą struktury węglowe o mocno usieciowanej budowie. Podczas karbonizacji materiałów wyjściowych bez obecności powietrza lub dodatku związków chemicznych zachodzi proces pirolizy. Większość niewęglowych pierwiastków, jak tlen, wodór, śladowe domieszki siarki czy azotu są usuwane w postaci gazowej. Atomy węgla elementarnego są grupowane w uporządkowane struktury krystaliczne, znane jako elementarne krystality grafitu. Wzajemne ułożenie tych krystalitów jest nieregularne i przypadkowe dlatego, że istnieją pomiędzy nimi wolne szczeliny wypełnione węglem amorficznym, a także substancjami smolistymi. W rezultacie po procesie karbonizacji pierwotny nośnik węglowy ma bardzo słabo zaznaczone właściwości adsorpcyjne [1]. W czasie procesu karbonizacji następuje utworzenie pierwotnej struktury porowatej nośników węglowych. Zaczątki tej struktury są następnie rozwijane podczas procesu aktywacji, który – co należy podkreślić – nie może już dokonać istotnych zmian w pierwotnej strukturze porowatej nośnika węglowego.

## Aktywacja

Struktura porowata adsorbentów węglowych zależy od parametrów procesu karbonizacji, a uformowana struktura porowata powstająca podczas degradacji surowca w procesie karbonizacji ulega jedynie rozwinięciu w czasie procesu aktywacji. Proces aktywacji prowadzi się w różnych wariantach technologicznych, najczęściej w piecach obrotowych, piecach szybowych oraz w reaktorach fluidyzacyjnych. W większości rozwiązań technologicznych regulację temperatury prowadzi się przez regulację przepływu czynnika aktywującego. Pomimo wielu typów rozwiązań konstrukcyjnych aparatury technologicznej, różnice pomiędzy właściwościami sorpcyjnymi, a co za tym idzie pomiędzy parametrami charakteryzującymi strukturę porowatą nośnika węglowego, wynikają głównie z czasu procesu aktywacji.

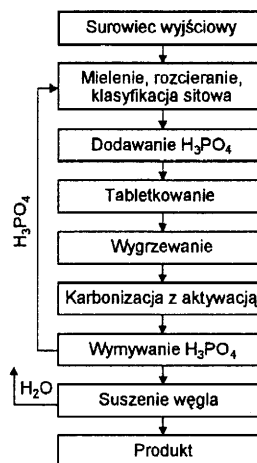
Aktywacja materiałów skarbonizowanych jest możliwa dwoma sposobami. Pierwszy z nich polega na wygrzewaniu materiału w wysokich temperaturach po dodaniu substancji ograniczających powstawanie smół (aktywacja chemiczna). Tą metodą uzyskuje się w jednej operacji technologicznej nośniki węglowe o dobrych właściwościach adsorpcyjnych. Substancje aktywujące to między innymi chlorek cynku, kwas ortofosforowy, wodorotlenek potasu, siarczki potasu i rodanek potasu. Aktywacja chemiczną prowadzi się w zakresie temperatur 500+900 °C. Drugi sposób to aktywacja fizyczna, wykorzystująca właściwości utleniające pary wodnej i dwutlenku węgla.

### Aktywacja chemiczna

Jedną z metod prowadzenia aktywacji jest reakcja prekursorów węglowych (karbonizatów) z substancjami chemicznymi w zakresie temperatur 500+900 °C. W zastosowaniach przemysłowych wykorzystuje się zarówno kwas ortofosforowy, jak i na wielką skalę – chlorek cynku. Karbonizatami są najczęściej materiały otrzymane z celulozy, drewna itp. Aktywacja z wykorzystaniem  $ZnCl_2$  była jedną z najczęściej stosowanych metod aktywacji chemicznej do 1970 roku. W metodzie tej chlorek cynku, w postaci wodnego roztworu, miesza się z karbonizatem i odsącza w temperaturze około 130 °C. Stosunkowo niska temperatura wywiera duży wpływ na właściwości produktu finalnego. Na tym etapie zachodzi znaczne wytrawienie materiału wyjściowego. Opcjonalnie mieszanina może być odsączana przed aktywacją w zakresie temperatur 600+800 °C.

Efekty ekonomiczne procesu aktywacji zależą również od wydajności odzysku chlorku cynku. Doniesienia literaturowe mówią o odzysku 80+85%. Ze względu na duże problemy z korozją, ograniczony współczynnik odzysku  $ZnCl_2$  i jego niekorzystny wpływ na środowisko naturalne, wykorzystanie chlorku cynku jako czynnika aktywującego jest ograniczone na korzyść kwasu fosforowego ( $H_3PO_4$ ). Na rysunku 1 przedstawiono schemat procesu otrzymywania węgla aktywnego za pomocą aktywacji chemicznej z wykorzystaniem kwasu ortofosforowego.

Podczas prowadzenia aktywacji z wykorzystaniem  $H_3PO_4$ , jako czynnika aktywującego, temperatura procesu jest względnie niska (400+500 °C) i w związku z tym mniejsze są także straty karbonizatu. Kwas fosforowy (V) jest odzyskiwany w znacznym stopniu w procesie wieloetapowej ekstrakcji, przy czym nie jest niezbędne zateżenie kwasu przed ponownym jego wykorzystaniem. W firmie Norit, w zakładach położonych w Szkocji, wykorzystuje się kwas fosforowy (V) do produkcji nośników węglowych z drewna [1].



Rys. 1. Schemat otrzymywania nośników węglowych metodą aktywacji chemicznej kwasem fosforowym (V) [1]

Uważa się, że główne znaczenie w procesie aktywacji, przy zastosowaniu obydwu reagentów ( $ZnCl_2$  i  $H_3PO_4$ ), ma reakcja pociągająca za sobą degradację struktury węglowej karbonizatu. Woda jest wówczas usuwana i tworzą się wiązania poprzeczne pomiędzy polimerami oraz zwiększa się charakter aromatyczny zapoczątkowany w czasie procesu karbonizacji. Efekt tworzenia się wiązań poprzecznych, tj. sieciowania, jest ściśle uzależniony od struktury pierwotnej prekursora. Rozkład wymiarów porów nośników węglowych, powstających w wyniku aktywacji chemicznej, jest uzależniony od stosunku ilości aktywatora do prekursora, przy czym wysoka wartość tego stosunku prowadzi do rozwoju mezo- i makroporów. Optymalna wartość stosunku, z uwzględnieniem właściwości sorpcyjnych nośnika i wydajności reakcji, zależy od budowy mikrostrukturalnej prekursora. Dla karbonizatów o dużej zawartości celulozy i ligniny stosunek ten powinien wynosić 1:1, dla pozostałych 4:1.

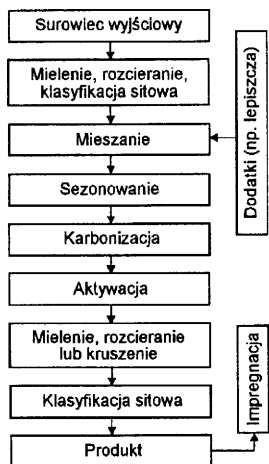
Względnie nową metodą otrzymywania nośników węglowych jest metoda fluidalna, której schemat przedstawiono na rysunku 2. Fluidyzacja, jako metoda specyficznej aktywacji ziarnistego materiału stałego, zapewnia dobre wymieszanie tego materiału, dużą powierzchnię kontaktu pomiędzy gazem i ziarnami materiału oraz zintensyfikowanie procesów wymiany ciepła i masy, co w konsekwencji prowadzi do otrzymania bardzo jednorodnego materiału o znacznie rozwiniętej powierzchni właściwej.



Rys. 2. Schemat otrzymywania nośników węglowych metodą fluidalną [4]

### Aktywacja fizyczna

Częściowe utlenienie, zwane aktywacją fizyczną, jest drugim sposobem rozwijania struktury porowatej nośnika węglowego. Czynnikiem utleniającym stosowanymi w procesie aktywacji fizycznej są najczęściej para wodna, dwutlenek węgla, powietrze lub mieszaniny tych gazów [5,16,21,22].

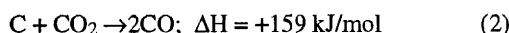


Rys. 3. Schemat otrzymywania nośników węglowych metodą aktywacji fizycznej [1]

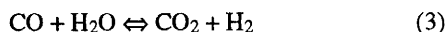
Podczas aktywacji tą metodą (rys.3) nieuporządkowany węgiel jest poddawany działaniu czynników aktywujących (utleniających). Utlenianie węgla jest procesem złożonym, składającym się z wielu etapów pośrednich, takich jak transport reagentów do powierzchni cząstek węgla, dyfuzja do wnętrza porów, chemisorpcja na powierzchni, reakcja chemiczna, desorpcja produktów reakcji i ich odpływ od powierzchni nośnika węglowego. Podstawowa reakcja węgla z parą wodną jest endotermiczna:



Podobnie reakcja węgla z dwutlenkiem węgla:



Praktycznie w temperaturze około 800 °C występuje następująca równowaga chemiczna:



opisywana stałą równowagi pomiędzy 0,5 i 1,0. Reakcje (1) i (2) są ważne z tego powodu, że w niektórych wariantach prowadzenia procesu aktywacji przegrzana para jest tylko pierwszym czynnikiem aktywującym.

Różnice pomiędzy parametrami uzyskiwanych adsorbentów węglowych, otrzymanych przy zastosowaniu CO<sub>2</sub> lub H<sub>2</sub>O, wynikały z większego wymiaru cząsteczki CO<sub>2</sub>, w porównaniu z H<sub>2</sub>O. W wypadku zastosowania CO<sub>2</sub> zachodziła wolniejsza dyfuzja do systemu porów węgla, ograniczona była dostępność mikroporów dla cząsteczek dwutlenku węgla oraz wyraźnie wolniejszy był przebieg reakcji (2).

### Właściwości ziarnowych, proszkowych i granulowanych węgla aktywnych oraz aktywnych włókien węglowych

Obecnie produkcją węgla aktywnych w największych ilościach w kraju zajmują się dwie firmy, tj. GRYFSKAND w Hajnówce i CARBON w Raciborzu. Roczna produkcja tych dwóch firm wynosi łącznie 2400÷2800 ton. Firma GRYFSKAND

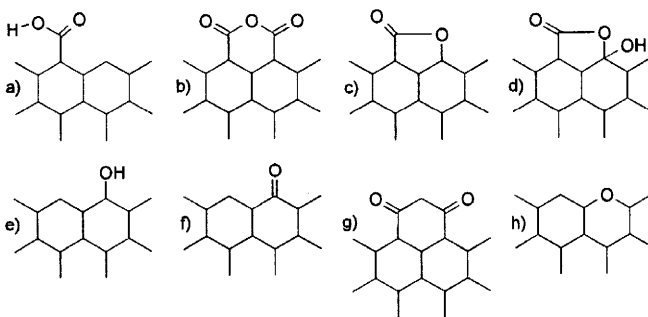
produkuje adsorbenty węglowe głównie z węgla kamiennego oraz drewna, natomiast firma CARBON wytwarza węgle pyliste i ziarnowe głównie z drewna.

Przy otrzymywaniu węgla aktywnych stosuje się następujące operacje technologiczne: sporządzenie pasty smołowo-węglowej, tłoczenie granul, suszenie (z ewentualnym utlenianiem powierzchniowym), karbonizację i aktywację. Otrzymując węgle ziarnowe nie stosuje się tłoczenia granul i suszenia. Węgiel ziarnowy o określonej klasie poddaje się od razu procesowi karbonizacji. Węgle proszkowe mają ograniczone zastosowanie, głównie jako adsorbenty węglowe jednorazowego wykorzystania. Szczegółowy przegląd węgla aktywnych produkowanych w Polsce zawarty jest w pracy [23].

### Chemia powierzchni i struktura porowata adsorbentów węglowych

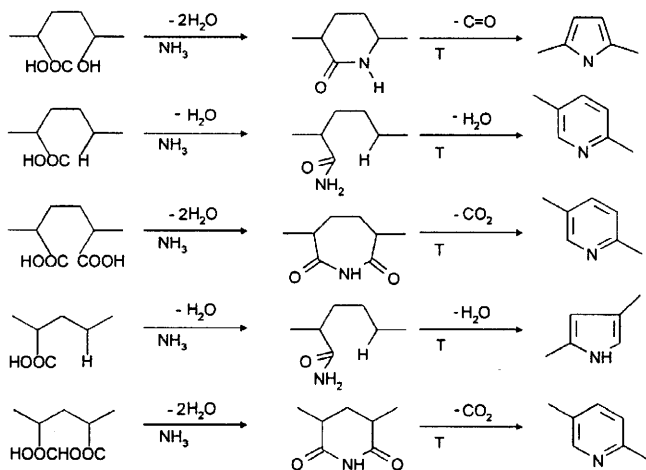
Chemiczna budowa powierzchni węgla aktywnego wpływa w istotny sposób na jego właściwości adsorpcyjne, kwasowo-zasadowe, utleniająco-redukujące, katalityczne oraz elektrochemiczne. Właściwości te zależą w dużej mierze od zawartości dodatkowych pierwiastków, a w szczególności od obecności tlenu, który określa właściwości kwasowo-zasadowe poprzez obecność grup funkcyjnych na powierzchni węgla.

Charakter kwasowy przypisuje się grupom funkcyjnym przedstawionym na rysunku 4, które może tworzyć tlen. Są to grupy karboksylowe (a), a w wyniku dehydratacji sąsiednich grup karboksylowych mogą powstawać grupy bezwodnikowe (b). W wyniku połączenia sąsiadujących grup funkcyjnych karboksylowej (a) i hydroksylowej (e) powstaje grupa laktonowa (c) lub laktolowa (d). Istnienie grup karbonylowych jest bardzo prawdopodobne, przy czym mogą one występować pojedynczo (f) lub na podobieństwo chinonu (g). Inną możliwością jest połączenie atomów węgla przez atomy tlenu (h), z utworzeniem związków heterocyklicznych. Zaznaczyć należy, że tego typu grupy funkcyjne są bardzo trudne do identyfikacji [24].



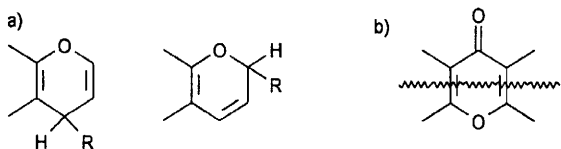
Rys. 4. Budowa podstawowych typów powierzchniowych, tlenowych, grup funkcyjnych o właściwościach kwasowych [24]

Do wykrywania oraz oznaczeń ilościowych tych grup stosuje się reakcje zobojętniania, wymiany jonowej, redoks, tworzenie różnych pochodnych, rozkład termiczny, a ponadto metody elektrochemiczne i spektroskopowe [25]. Przypuszczalnie poszczególne grupy funkcyjne są częścią większych ugrupowań, przy czym w pracy [24] proponuje się dwie struktury jako dominujące na powierzchni nośnika węglowego, tj. strukturę fotełową (*armchair*) oraz strukturę zygzakowatą (*zig-zag*). Powierzchnia nośnika węglowego, na której znajdują się grupy o charakterze kwasowym, ma właściwości redukujące. Jako przykład mogą służyć reakcje grupy karboksylowej z amoniakiem [26], przebiegające według schematu przedstawionego na rysunku 5.



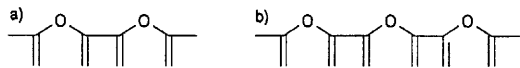
Rys. 5. Reakcje powierzchniowych grup karboksylowych z amoniakiem [26]

Badania właściwości grup funkcyjnych o charakterze zasadowym są znacznie trudniejsze, ze względu na stosunkowo niską zawartość tlenu. Wymaga to zastosowania metod badawczych zapewniających niższą jego oznaczalność. Zasadowe tlenowe grupy funkcyjne mają budowę chromenową lub pironopodobną. Są to grupy funkcyjne słabo poznane, w porównaniu z grupami kwasowymi. Budowę grup funkcyjnych o charakterze zasadowym przedstawiono na rysunku 6 [4,24].

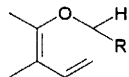


Rys. 6. Tlenowe, powierzchniowe, grupy funkcyjne o właściwościach zasadowych [4,24]

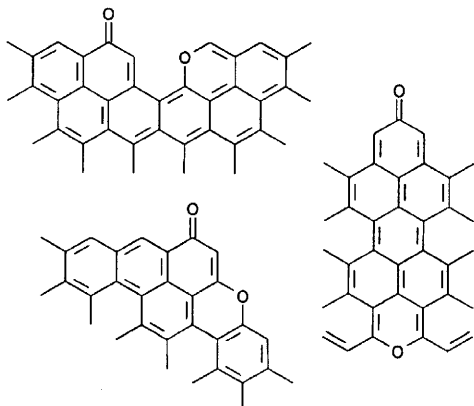
Autor pracy [25] właściwości zasadowe powierzchni nośnika węglowego przypisuje obecności tlenków zasadowych o strukturach przedstawionych na rysunku 7, obecności grup chromenowych przedstawionych na rysunku 8, a także obecności tlenków zasadowych o strukturach pironopodobnych (rys.9).



Rys. 7. Budowa powierzchniowych tlenków zasadowych [25]

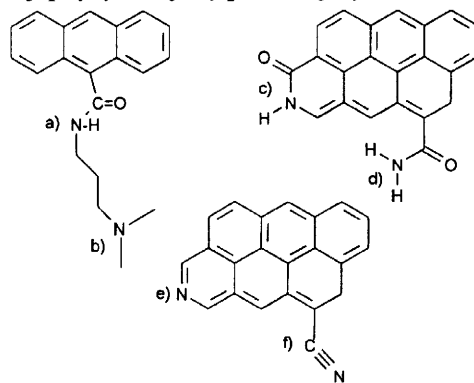


Rys. 8. Budowa grupy chromenowej [25]



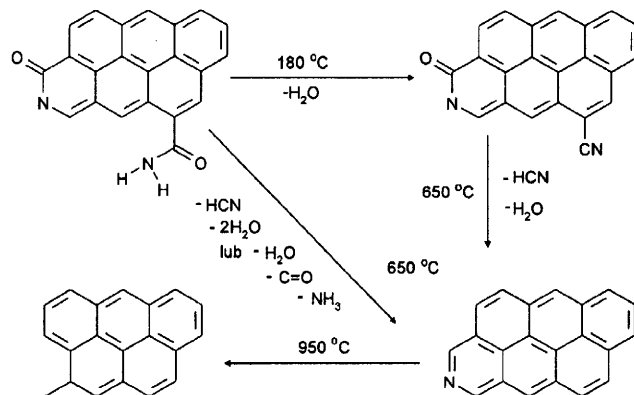
Rys. 9. Budowa powierzchniowych tlenków zasadowych o strukturach pironopodobnych [25]

Ważny wpływ na właściwości węgla aktywnych mają także domieszki substancji niewęglowych, np. popiołu (stała mineralna pozostałość po spaleniu adsorbentu węglowego), zawierającego takie składniki, jak związki potasu, fosforu, wapnia i innych pierwiastków w ilościach śladowych. Heteroatomami, najczęściej związanymi chemicznie ze szkieletem węglowym, są – oprócz omówionego wcześniej tlenu – także siarka, fluorowce i azot [4]. Obok grup tlenowych ważnymi grupami funkcyjnymi są połączenia atomów azotu z powierzchnią nośnika węglowego w postaci grup aminowej, amidowej, nitylowej, pirydynowej czy pirolowej (rys. 10).



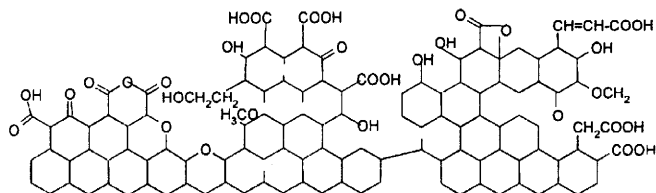
Rys. 10. Budowa powierzchniowych grup funkcyjnych zawierających azot [26] (a – amidowa, b – aminowa, c – laktam, d – imid, e – pirydyna-pirol, f – nityl)

Grupy te ulegają rozkładowi w zakresie temperatur 200+400 °C według mechanizmu przedstawionego na rysunku 11 [26].



Rys. 11. Reakcje termicznego rozkładu powierzchniowych grup funkcyjnych zawierających azot [26]

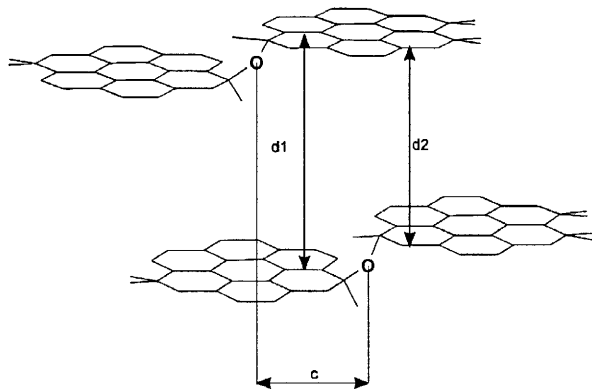
Dość często przytaczanym modelem fragmentu powierzchni utlenionego nośnika węglowego jest model przedstawiony na rysunku 12 [4].



Rys. 12. Model budowy fragmentu powierzchni utlenionego nośnika węglowego [4]

W pracy [27] zaprezentowano model struktury mikroporowatej nośnika węglowego, w którym pierścienie aromatyczne są połączone za pomocą atomów tlenu. Odległości pomiędzy płaszczyznami grafitowymi, obliczone teoretycznie, są zbliżone do danych eksperymentalnych. W modelu tym szczególną rolę odgrywają atomy tlenu, za pomocą których połączone

są takie WWA, jak piren ( $C_{16}H_{10}$ ), koronen ( $C_{24}H_{12}$ ), owalen ( $C_{36}H_{14}$ ) itp. Powstają wówczas związki typu WWA–O–WWA, np.  $C_{16}H_{10}-O-C_{16}H_{10}$ ,  $C_{24}H_{12}-O-C_{24}H_{12}$ ,  $C_{36}H_{14}-O-C_{36}H_{14}$ . Schemat budowy struktury mikroporowatej nośnika węglowego, ze szczególną rolą tlenu, przedstawiono na rysunku 13.



Związek	d1, Å	d2, Å	c, Å
$(C_{16}H_{11})_2O$	7,9	5,4	3,5
$(C_{24}H_{26})_2O$	7,8	5,3	6,8
$(C_{36}H_{45})_2O$	–	5,2	15,2

Rys. 13. Budowa struktury mikroporowatej nośnika węglowego typu WWA–O–WWA (d1 – największa pionowa odległość pomiędzy sąsiednimi, przylegającymi pierścieniami aromatycznymi, d2 – najmniejsza pionowa odległość pomiędzy sąsiednimi, przylegającymi pierścieniami aromatycznymi, c – pozioma odległość pomiędzy środkami ciężkości atomów tlenu) [27]

## Sorbenty węglowe

### Otrzymywanie impregnowanych adsorbentów węglowych

Informacje literaturowe dotyczące otrzymywania impregnowanych sorbentów węglowych i wpływu procesu impregnacji na ich właściwości ochronne są bardzo skromne ze względu – jak się wydaje – na objęcie wyników badań bądź to tajemnicą wojskową bądź handlową.

Sorbenty węglowe (impregnowane adsorbenty węglowe) mają coraz większe znaczenie w współczesnej technice ochrony dróg oddechowych. Spośród układów złożonych z nośnika węglowego, np. węgla aktywnego i naniesionych nań substancji chemicznych odgrywających ważną rolę jako katalizatory w wielu reakcjach chemicznych biegnących w fazie gazowej, na szczególną uwagę zasługują adsorbenty impregnowane solami metali. Do takich sorbentów należy nośnik węglowy impregnowany solami miedzi, chromu i srebra, zwany sorbentem chromowo-miedziowo-srebrowym. Wykazuje on bardzo dobre właściwości ochronne względem substancji toksycznych, takich jak chlorocyjan, cyjanowodor czy arsyny. Nośniki węglowe otrzymane z węgla drzewnego, impregnowane solami miedzi i chromu, noszą potoczną nazwę *whetlerytów* (od nazwisk badaczy, którzy pierwsi je otrzymali, tj. J. C. Whetzela i E. W. Fullera) [4].

W wypadku oczyszczania powietrza z gazów toksycznych, takich jak cyjanowodor (HCN) czy chlorocyjan (ClCN), o stosunkowo małej masie cząsteczkowej, niskiej temperaturze wrzenia i znacznej polaryzowalności, klasyczne adsorbenty węglowe nie spełniają swojej roli w sposób zadowalający ze względu na niską pojemność sorpcyjną i znaczną odwracalność procesu adsorpcji. Jeżeli natomiast na adsorbent węglowy naniesione zostaną sole miedzi (II) i chromu (VI), wówczas wydajność procesu oczyszczania skażonego powietrza znacznie wzrasta w wyniku reakcji chemicznych zachodzących

pomiędzy gazami toksycznymi i metalami osadzonymi na powierzchni nośnika węglowego. Przemiana chemiczna jest poprzedzona procesem adsorpcji fizycznej cząsteczek gazu w mikroporach sorbentu węglowego.

Nośniki węglowe z naniesionymi solami innych metali stosuje się także np. jako katalizatory w reakcjach przemiany NO do  $N_2$  i  $O_2$  [7,28,29], rozkładu kwasu mrówkowego (HCOOH) do  $H_2$  i  $CO_2$  [30], syntezy amoniaku z  $N_2$  i  $H_2$  [31], otrzymywania tzw. kontaktu platynowego [20] oraz jako sorbenty specjalne w technologiach uzdatniania wody [32–34]. W celu modyfikacji właściwości sorpcyjnych nośników węglowych podejmowano również próby zastosowania substancji organicznych [35].

### Substancje impregnujące

Obecnie do otrzymywania sorbentów węglowych stosuje się najczęściej roztwory impregnujące, stanowiące mieszaninę roztworów węglanu tetraaminomiedzi (II), chromianu amonu (VI) i azotanu srebra (V) [4,35–42]. Niekiedy stosuje się również pirydynę [35], siarczan miedzi (II) oraz mieszaninę wodorotlenków sodu i wapnia [43]. Również siarkę, jako impregnat, stosuje się do otrzymywania sorbentu do oczyszczania wody zawierającej sole miedzi [44]. Skład roztworu impregnującego zależy przede wszystkim od przeznaczenia i oczekiwanych cech sorbentu, ale również od właściwości nośnika węglowego.

Spośród innych substancji impregnujących, które znalazły zastosowanie w technice ochrony dróg oddechowych wymienić należy:

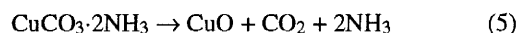
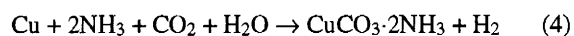
– hopkalit, służący do ochrony dróg oddechowych przed tlenkiem węgla, będący mieszaniną drobnokrystalicznych, aktywnych tlenków miedzi (40% wag.) i manganu (60% wag.), nanoszony na nośnik węglowy zawierający dodatkowo 25÷30% wag. chlorku wapnia  $CaCl_2$ ,

– kupramit, służący do ochrony przed amoniakiem, zawierający siarczan miedzi (II), nanoszony na nośnik węglowy w ilości około 30% wag.

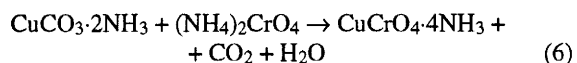
### Nanoszenie katalizatorów na powierzchnię sorbentów węglowych

Nanoszenie substancji impregnujących na powierzchnię nośnika węglowego odbywa się najczęściej z roztworów wodnych, rzadziej alkoholowych. Współcześnie w technice ochrony dróg oddechowych stosuje się związki miedzi, chromu i srebra, które w postaci amoniakalnych roztworów węglanów lub soli amonu są nanoszone na powierzchnię nośnika węglowego. W procesie dalszej obróbki termicznej nasyconego nośnika węglowego sole te najczęściej przekształcają się w chromiany i tlenki. Reakcje zachodzące podczas impregnacji nośnika węglowego są pierwszym etapem, natomiast kolejny stanowi obróbka termiczna [43]:

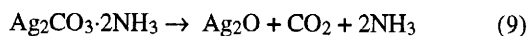
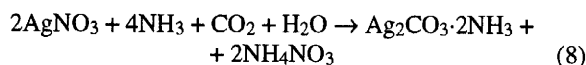
– dla miedzi będą następujące reakcje w roztworze (4) i podczas obróbki termicznej (5):



– dla chromu reakcje w roztworze (6) oraz podczas obróbki termicznej (7) przebiegają według następujących schematów:



– dla srebra reakcje w roztworze (8) oraz podczas obróbki termicznej (9) przebiegają następująco:



Przy naruszeniu reżimu technologicznego procesu impregnacji nośnika węglowego pojemność sorpcyjna może się zmniejszyć nawet o 20+30% [43]. W pracy [13] omówiono otrzymywanie sorbentu chromowo-miedziowo-srebrowego w wyniku impregnacji nośnika węglowego roztworem, którego objętość zależała od nasiąkliwości wodnej nośnika. W pracy tej opisano przypadek, kiedy nasiąkliwość wodna nośnika wynosiła 900 cm<sup>3</sup>/kg. Ilości składników roztworu impregnującego były następujące:

– 46 g bezwodnika chromowego (CrO<sub>3</sub>), 90 cm<sup>3</sup> wody destylowanej, 25 cm<sup>3</sup> 25% wody amoniakalnej,

– 760 cm<sup>3</sup> roztworu węglanu tetraaminomiedzi (II) o gęstości 1,26 g/cm<sup>3</sup>,

– 2 g azotanu (V) srebra, 5 cm<sup>3</sup> 25% wody amoniakalnej.

Nośnik węglowy przed nasyceniem przesiano i wykorzystano frakcje o średnicach ziaren 0,2+0,4 mm. Sporządzając roztwór impregnujący do naczynia dodano kolejno wymienione roztwory, po czym wymieszano je utrzymując temperaturę 35+50 °C i sezonowano przez kilkanaście godzin. Sorbent węglowy wysuszono w kolumnie fluidyzacyjnej w strumieniu powietrza o temperaturze 100 °C, a następnie w strumieniu azotu, podwyższając temperaturę do 150 °C.

W pracy [45] omówiono metodę impregnacji nośnika węglowego amoniakalnym roztworem azotanu srebra (V). Tak otrzymany sorbent sezonowano przez 24 h w temperaturze 20 °C, a następnie suszono przez 5 godzin w temperaturze 110 °C. W pracy [4] podano następujący skład roztworu impregnującego, w odniesieniu do 100 kg nośnika węglowego:

– zasadowy węglan miedzi: 6 kg,

– węglan amonu: 5 kg,

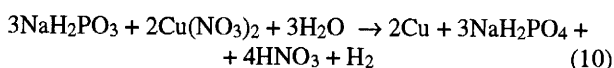
– woda amoniakalna (25%): 10 dm<sup>3</sup>,

– dwuchromian (VI) potasu: 3 kg,

– azotan (V) srebra: 0,17 kg,

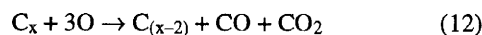
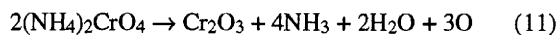
– woda: 59,5 dm<sup>3</sup>.

W pracy [40] omówiono nośniki węglowe impregnowane solami Cu, Cr, Ag oraz dodatkowo pirydynami, tj. 4-winylopirydyną, 4-aminopirydyną, 4-cyjanopirydyną i 4-propylopirydyną. Celem tych badań było określenie wpływu pirydyn na aktywność chemiczną sorbentów węglowych względem chlorocyjanu ClCN. W pracy [11] zastosowano mieszaninę roztworów NaH<sub>2</sub>PO<sub>3</sub> i Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> w celu osadzenia metalicznej miedzi (w ilości ok. 9% wag.) na powierzchni nośnika. Roztwór impregnujący наносzony na powierzchnię nośnika węglowego za pomocą napyłania. W czasie impregnacji w podwyższonej temperaturze zachodził proces redukcji miedzi Cu<sup>2+</sup> do miedzi metalicznej Cu<sup>0</sup>:



Sorbent miedziowy kilkakrotnie przemywano wodą destylowaną w celu usunięcia zbędnych substratów i produktów reakcji, a następnie suszono. Zawartość metali oznaczono za pomocą atomowej spektrometrii absorpcyjnej.

W pracy [46] otrzymano sorbent węglowy impregnując nośnik amoniakalnymi roztworami węglanów miedzi (II) i chromu (VI) z dodatkiem soli srebra. Właściwości tak otrzymanego sorbentu węglowego porównano z właściwościami sorbentu handlowego, wykorzystując transmisyjną mikroskopię elektronową i dyfrakcję promieniowania rentgenowskiego. Stwierdzono, że znaczna część soli Cr<sup>6+</sup> i Cu<sup>2+</sup> uległa redukcji chemicznej do postaci Cr<sup>3+</sup> i Cu<sup>+</sup>. W czasie ekstrakcji wysuszonego sorbentu rozcieńczonym kwasem solnym otrzymano jasnozielony roztwór chlorku chromu (III), wskazujący na powierzchniową reakcję redoks pomiędzy nośnikiem węglowym i związkami chromu (VI), według schematu:



gdzie C<sub>x</sub> i C<sub>(x-2)</sub> oznaczają całkowitą ilość atomów węgla odpowiednio przed i po impregnacji. Sorbent węglowy odgrywający dużą rolę w technice nuklearnej otrzymano impregnując nośnik węglowy 1,5% wag. roztworem jodku potasu [47].

Autorzy pracy [33] opisali sposób otrzymania specjalnego sorbentu AMC, służącego do usuwania z wody większości zanieczyszczeń, w tym bakterii i wirusów. Nośnik węglowy DT0, o uziarnieniu 0,40+0,75 mm, impregnowano srebrem, dwutlenkiem manganu MnO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O i tlenkiem miedzi (II). Nanoszenie na powierzchnię nośnika związków metalicznych nie przebiegało jednocześnie, lecz kolejno, tj. najpierw Ag<sup>0</sup>, następnie MnO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O i dopiero CuO. Redukcyjny charakter powierzchni nośnika węglowego spowodował przemianę AgNO<sub>3</sub> do metalicznego srebra. Sorbent następnie suszono w temperaturze 130 °C i impregnowano wodnym roztworem nadmanganianu potasu. Przebiegała wówczas reakcja redukcji Mn<sup>7+</sup> → Mn<sup>4+</sup> wraz z utworzeniem MnO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, który był katalizatorem reakcji utleniania kationów Mn<sup>2+</sup>, w rezultacie czego powstawała dodatkowa ilość MnO<sub>2</sub>. Po kolejnym suszeniu w temperaturze 130 °C węgiel nasyciono amoniakalnym roztworem CuCO<sub>3</sub>. Suszenie w temperaturze 165 °C było ostatnim etapem otrzymywania sorbentu AMC. Najkorzystniejszym stosunkiem pierwiastków Ag:Mn:Cu osadzonych na powierzchni sorbentu był stosunek 1:1,7:4.

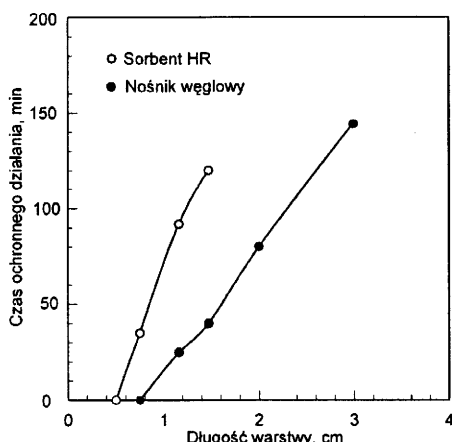
Autorzy pracy [7] otrzymali sorbent węglowy do pochłaniania NO<sub>2</sub> w procesie jego redukcji do N<sub>2</sub> i O<sub>2</sub>, nasycając nośnik węglowy wodnym roztworem Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, zawierającym 2g Ni/100 cm<sup>3</sup> wody. Próbkę sorbentu wygrzewano następnie w temperaturach 200 i 300 °C. Zawartość niklu oznaczono za pomocą absorpcyjnej spektrometrii atomowej.

### Wpływ struktury porowatej adsorbentów węglowych na ich właściwości

Sorbent węglowy po procesie impregnacji znacznie różni się pod względem parametrów charakteryzujących strukturę porowatą od nośnika węglowego, przy czym charakterystyczne jest pewne pogorszenie się tych parametrów, co wykazano w tabeli 1 [4]. Po procesie impregnacji zmniejszyły się wartości parametrów charakteryzujących strukturę porowatą nośnika węglowego, tj. objętość mikroporów, mezoporów i makroporów oraz powierzchnia właściwa nośnika. Pomimo zmniejszenia się wartości parametrów struktury porowatej sorbent wykazywał lepsze właściwości ochronne niż nośnik, z którego został otrzymany. Na rysunku 14 przedstawiono efekt impregnacji nośnika węglowego solami Cu, Cr i Ag.

Tabela 1. Parametry struktury porowatej nośnika węglowego i sorbentu węglowego [4]

Parametr, jednostka	Nośnik	Sorbent
Objętość mikroporów, cm <sup>3</sup> /g	0,329	0,206
Objętość mezoporów, cm <sup>3</sup> /g	0,288	0,187
Powierzchnia mezoporów, m <sup>2</sup> /g	150	100
Objętość makroporów, cm <sup>3</sup> /g	0,523	0,405
Powierzchnia makroporów, m <sup>2</sup> /g	0,05	0,04
Współczynniki równania DR: W <sub>0</sub> , cm <sup>3</sup> /g B · 10 <sup>6</sup> , K <sup>2</sup>	0,374 0,672	0,230 0,533



Rys. 14. Porównanie właściwości ochronnych nośnika i sorbentu węglowego w stosunku do chlorocyjanu [3]

Zależność czasu ochronnego działania względem chlorocyjanu dla sorbentu HR i nośnika, z którego sorbent ten otrzymano, wskazuje na znacznie lepsze właściwości tego pierwszego [3]. Z analizy wykresu wynika, że przy tych samych wartościach wysokości warstwy nośnika i sorbentu, wartość czasu ochronnego działania była znacznie większa dla sorbentu. Zmniejszenie objętości mikroporów oraz objętości i powierzchni mezoporów pozwala przypuszczać, że katalizatory osadzają się głównie w mezoporach i częściowo w makroporach, natomiast w mniejszym stopniu w mikroporach, blokując dostęp do nich. Dlatego też w wypadku adsorpcji fizycznej adsorbatów obserwuje się pogorszenie właściwości adsorpcyjnych sorbentów [4]. Autorzy pracy [42], badając próbki handlowych nośników węglowych (na bazie węgla kamiennego) i otrzymanych z nich sorbentów chromo- i miedziowo-srebrowych, stwierdzili także zmniejszenie

wartości parametrów charakteryzujących strukturę porowatą sorbentu po impregnacji nośnika. Wyniki oznaczeń czasu ochronnego działania względem chlorocyjanu wykazały, że większe wartości otrzymamy przy osadzaniu katalizatorów w mikro- i mezoporach, niż przy osadzaniu ich w makroporach lub na zewnętrznej powierzchni nośnika węglowego. Czas ochronnego działania był dłuższy przy większym udziale mikro- i mezoporów w strukturze porowatej sorbentu dlatego, że łatwiej zachodziła w nich chemisorpcja i katalityczny rozkład chlorocyjanu.

W pracy [13] przebadano nośniki węglowe otrzymane z węgla kamiennego (A-2), łupin orzechów kokosowych (OK), pestek śliwek (PS) i ligninocelulozy (LG). Nośniki impregnowano następnie solami chromu, miedzi i srebra. Strukturę porowatą nośników i otrzymanych z nich sorbentów węglowych badano wykorzystując izotermy adsorpcji i desorpcji benzenu wyznaczone w temperaturze 20 °C za pomocą wag sorpcyjnych McBain-Bakra. Wyznaczono podstawowe parametry struktury porowatej nośników i sorbentów, tj. całkowitą objętość porów, objętość mikroporów i mezoporów, a także współczynniki równania Dubinina-Raduszkiewicza (DR): objętość przestrzeni adsorpcyjnej mikroporów właściwych i supermikroporów oraz charakterystyczną energię adsorpcji mikroporów właściwych i supermikroporów. Wyniki oznaczeń przedstawiono w tabeli 2 [13]. Dla wszystkich próbek wyznaczono czas ochronnego działania sorbentu względem chlorocyjanu i chloropikryny, ponadto dla sorbentów oznaczono zawartość katalizatorów. Wyniki badań wykazały, że dłuższy czas ochronnego działania względem chlorocyjanu i chloropikryny wiązał się najprawdopodobniej z większym udziałem mikroporów w strukturze porowatej nośnika i sorbentu. Chloropikryna ulegała adsorpcji fizycznej na powierzchni nośnika, dlatego większa wartość całkowitej objętości mikroporów miała decydujący wpływ na wydłużenie czasu jego ochronnego działania. Na czas ochronnego działania sorbentu względem chlorocyjanu wpływała zawartość katalizatorów, tj. soli chromu, miedzi i srebra. Główną rolę w procesie oczyszczania powietrza z chlorocyjanu odgrywał proces jego katalitycznego rozkładu.

Katalizatory najprawdopodobniej osadzają się w mikroporach, znacznie zmniejszając ich objętość. Ze względu na wymiary mikroporów występuje w nich wyższy potencjał adsorpcyjny niż w porach przejściowych (mezoporach) i makroporach. Siły oddziaływania adsorpcyjnego przenikają się i działają w całej objętości mikroporów. W makro- i mezoporach

Tabela 2. Parametry struktury porowatej nośników węglowych i sorbentów węglowych [13]

Parametry struktury porowatej	A-2		LG		OK		PS	
	nośnik	sorbent	nośnik	sorbent	nośnik	sorbent	nośnik	sorbent
Objętość porów, cm <sup>3</sup> /g	0,640	0,368	0,508	0,408	0,580	0,425	0,557	0,425
Objętość mikroporów, cm <sup>3</sup> /g	0,223	0,190	0,238	0,181	0,490	0,352	0,457	0,329
Objętość mezoporów, cm <sup>3</sup> /g	0,141	0,178	0,270	0,227	0,090	0,073	0,100	0,096
Objętość mikroporów właściwych z równania DR (W <sub>01</sub> ), m <sup>3</sup> /g	0,132	0,117	0,118	0,151	0,188	0,82	0,01	0,149
Charakterystyczna energia adsorpcji dla mikroporów właściwych z równania DR (E <sub>01</sub> ), kJ/mol	25,59	26,30	26,56	26,82	27,08	26,30	25,15	28,70
Objętość supermikroporów z równania DR (W <sub>02</sub> ), cm <sup>3</sup> /g	0,103	0,084	0,097	0,059	0,346	0,194	0,211	0,154
Charakterystyczna energia adsorpcji dla supermikroporów z równania DR (E <sub>02</sub> ), kJ/mol	12,97	12,36	7,19	6,28	13,00	14,20	13,78	16,18



prawdopodobieństwo zajścia reakcji katalitycznego rozkładu jest mniejsze, ponieważ siły oddziaływania adsorpcyjnego działają wyłącznie w pobliżu ścianek porów. Dlatego katalizatory osadzone na powierzchni mezo- i makroporów są nieaktywne lub mało aktywne w procesie katalitycznego rozkładu chlorocyjanu.

### Chromowo-miedziowo-srebrowe sorbenty węglowe

Współcześnie w technice ochrony dróg oddechowych stosuje się dodatki impregnujące, którymi są najczęściej [43]:

– miedź w ilości od 3,5 do 7% wag. w postaci  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCrO}_4$ ,

– chrom w ilości od 0,8 do 2% wag. w postaci  $\text{CuCrO}_4$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,

– srebro w ilości od 0,05 do 0,1% wag. w postaci  $\text{Ag}_2\text{O}$ .

W pracy [39] zbadano chemiczny charakter związków katalitycznych występujących w sorbencie chromowo-srebrowo-miedziowym. W celu określenia charakteru związków występujących na powierzchni sorbentu zastosowano metody chemicznej analizy ilościowej, połączone z oceną zdolności katalitycznych w reakcji rozkładu nadtlenu wodoru i testowymi oznaczeniami właściwości ochronnych względem  $\text{HCN}$ ,  $\text{ClCN}$  i  $\text{AsH}_3$  oraz metodę dyfrakcji promieni rentgenowskich. Próbki nośników węglowych impregnowano amoniakalnymi roztworami soli tych metali, suszono w temperaturze  $20^\circ\text{C}$ , a następnie poddano obróbce termicznej w zakresie temperatur  $150+800^\circ\text{C}$ . Ustalono, że na powierzchni sorbentu występował chromian aminomiedzi (II)  $\text{CuCrO}_4 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  – trwały w temperaturze  $20^\circ\text{C}$ , który ulegał rozkładowi wraz ze wzrostem temperatury i w temperaturze  $180^\circ\text{C}$  powstawały  $\text{CuCrO}_4 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  i  $\text{CuCrO}_4$ . W obecności związków miedzi powstawał, obok  $\text{CuCrO}_4 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , także zasadowy chromian miedzi (II)  $\text{CuCrO}_4 \cdot 2\text{CuO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , który tracił wodę w temperaturze  $260^\circ\text{C}$  i rozkładał się w temperaturach wyższych z utworzeniem tlenków miedzi i chromu. Autorzy sugerują, że proces rozkładu termicznego kończy się w temperaturze około  $500^\circ\text{C}$ , o czym świadczyła obecność tlenków metali  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$  i  $\text{Cu}_2\text{O}$  w preparatach otrzymanych w tych temperaturach. Próbki poddane obróbce termicznej w temperaturze  $800^\circ\text{C}$  zawierały również te same tlenki metali. W badanych metodą rentgenograficzną próbkach sorbentów nie wykryto związków srebra – prawdopodobnie ze względu na mały udział procentowy związków srebra w mieszaninie

impregncyjnej. W tabeli 3 przedstawiono czasy ochronnego działania sorbentu wobec  $\text{HCN}$ ,  $\text{ClCN}$  i  $\text{AsH}_3$  oraz stałą szybkości reakcji rozkładu  $\text{H}_2\text{O}_2$  w zależności od temperatury obróbki termicznej próbki i składu chemicznego katalizatora (impregnatu) w sorbencie. Na podstawie wyników tych badań stwierdzono, że:

– proces obróbki termicznej sorbentu należy prowadzić w temperaturze  $170+180^\circ\text{C}$  w celu otrzymania sorbentu o dobrych właściwościach ochronnych względem cyjanowodoru, chlorocyjanu i arsenowodoru,

– sorbenty węglowe, otrzymane zgodnie z zaproponowanym reżimem technologicznym, zawierały katalizatory o składzie około 50%  $\text{CuCrO}_4 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  i  $\text{CuCrO}_4 \cdot 2\text{CuO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  oraz około 50% tlenków chromu i miedzi o strukturze silnie zdeformowanej, rentgenograficznie bezpostaciowej,

– optymalna zdolność ochronna, badana w warunkach standardowych wobec chlorocyjanu i cyjanowodoru, odpowiadała maksymalnej zawartości chromianów w katalizatorze, natomiast zdolność ochronna wobec arsenowodoru odpowiadała maksymalnej zawartości tlenków miedzi i chromu.

### Reakcje na powierzchni impregnowanych adsorbentów węglowych

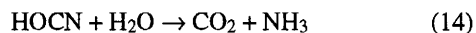
Oczyszczanie powietrza z substancji szkodliwych występujących w postaci par, gazów czy aerozoli (mgły, dymy i pyły) zachodzi nie tylko na drodze adsorpcji fizycznej, ale również w wyniku wielu skomplikowanych procesów fizyczno-chemicznych przebiegających na powierzchni sorbentu. Oprócz adsorpcji fizycznej, czy też chemisorpcji, zachodzą również reakcje katalitycznego utleniania i hydrolizy adsorbowanych substancji toksycznych. Największe znaczenie podczas badania sorbentów węglowych ma standardowy proces adsorpcji chlorocyjanu. Jest on procesem testowym, za pomocą którego oceniane są właściwości sorpcyjne impregnowanych nośników węglowych stosowanych w sprzęcie ochrony dróg oddechowych, zarówno w technice cywilnej jak i wojskowej [2]. Reakcje zachodzące na powierzchni sorbentów węglowych nie są jeszcze w pełni poznane. W reakcjach tych zawsze aktywny udział biorą jony miedzi, chromu i srebra naniesione na powierzchnię sorbentu węglowego podczas impregnacji [3]. Uważa się, że nośnik węglowy impregnowany solami miedzi, chromu i srebra jest katalizatorem lub substratem wielu reakcji zachodzących podczas oczyszczania

Tabela 3. Czas ochronnego działania sorbentów w stosunku do cyjanowodoru, chlorocyjanu i arsenowodoru w zależności od warunków otrzymywania i składu katalizatorów

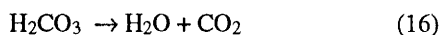
Temperatura obróbki katalizatora $^\circ\text{C}$	Zawartość związku %					Czas ochronnego działania min			Stała szybkości reakcji rozkładu $\text{H}_2\text{O}_2$
	$\text{CuCrO}_4 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{CuCrO}_4 \cdot 2\text{CuO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	miedź jako $\text{CuO}$	srebro jako $\text{Ag}_2\text{O}$	$\text{HCN}$	$\text{ClCN}$	$\text{AsH}_3$	k, 1/min
150	52,00	4,68	0,43	42,5	0,29	66,1	28,0	50,8	0,0054
180	38,9	6,08	5,69	48,6	0,28	95,8	32,4	92,0	0,0074
250	0,0	33,10	16,00	51,0	0,29	65,3	18,0	94,6	0,0130
500	0,0	7,48	20,49	68,2	0,32	43,3	11,0	124,5	0,0139
800	0,0	0,0	23,50	76,4	0,32	5,0	10,0	100,8	0,0048
150	46,3	7,40	0,56	45,9	0,27	64,0	29,5	56,0	0,0054
180	36,7	1,87	5,51	51,9	0,28	91,0	34,1	89,0	0,0075
250	0,0	28,2	14,71	57,0	0,32	62,3	17,5	92,8	0,0129
500	0,0	6,21	19,85	73,6	0,32	41,8	12,0	129,0	0,0135
800	0,0	0,0	21,7	78,2	0,31	6,5	9,5	103,5	0,0053



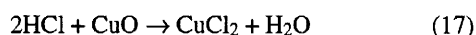
skażonego powietrza. Ważną reakcją przebiegającą na powierzchni sorbentu jest reakcja katalitycznej hydrolizy chlorocyjanu [2,3,48]:



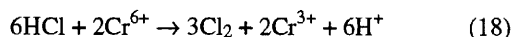
O hydrolizie wiązania C-Cl w cząsteczce chlorocyjanu (13) decyduje stosunkowo mała energia tego wiązania, wynosząca około 75 kcal/mol, która jest analogiczna jak w cząsteczce fosgeny i tetrachloru węgla, natomiast wiązanie C=N w chlorocyjanie i w takich związkach jak cyjanowodor czy dwucyjan jest bardziej trwałe – energia tego wiązania wynosi około 208 kcal/mol. Może także zachodzić reakcja tworzącego się chlorowodoru (13) z węglanem amonu obecnym na powierzchni sorbentu w wyniku impregnacji [49]:



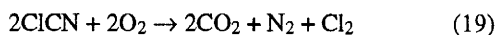
Powstający w wyniku reakcji (13) chlorowodor może również reagować z tlenkiem miedzi (II) [48,49]:



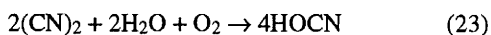
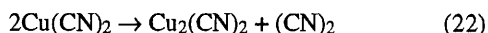
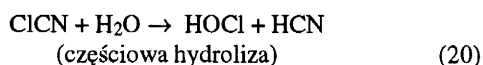
oraz z chromem sześciowartościowym występującym w postaci chromianu, redukując go do niereaktywnego chromu (III):



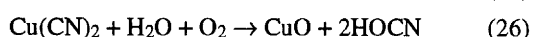
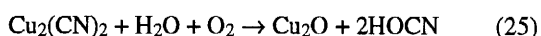
W pracach [2] i [3] zasugerowano, że oprócz hydrolizy zachodziło także utlenianie chlorocyjanu, ze względu na fakt, że chlorocyjan był również zatrzymywany przez suchy sorbent, który uprzednio nie stykał się z parą wodną zawartą w powietrzu:



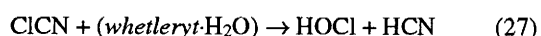
Ponadto w pracy [3] przytoczono jeszcze inne mechanizmy reakcji usuwania chlorocyjanu:



W procesie oczyszczania powietrza z cyjanowodoru na sorbencie węglowym ma miejsce także rozkład cyjanków miedzi (I) i (II) w obecności tlenu i wody:

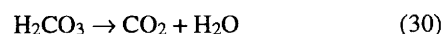
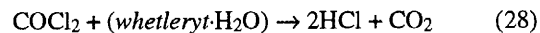


W pracach [49] i [48] zaproponowano podobny do przedstawionego wcześniej mechanizm reakcji hydrolizy chlorocyjanu:

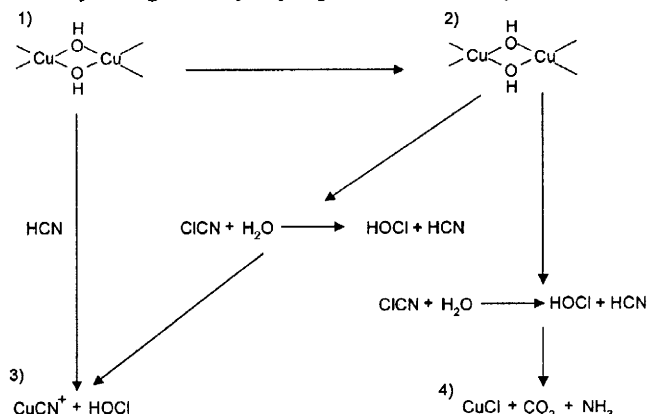


Powstający chlorowodor reaguje z węglanem amonu obecnym na powierzchni sorbentu węglowego, a powstający

kwas węglowy rozkłada się na dwutlenek węgla i wodę. Dla fosgeny ( $\text{COCl}_2$ ), innej znanej substancji toksycznej, zaproponowano następujący mechanizm jego pochłaniania [49]:



Jeden z możliwych modeli rozkładu chlorocyjanu na impregnowanych węglach aktywnych przedstawiono na rysunku 15 [2].

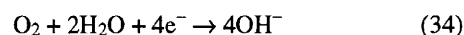
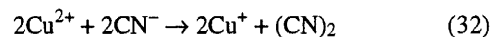


Rys. 15. Schemat przebiegu procesu rozkładu chlorocyjanu na impregnowanych sorbentach węglowych [2]

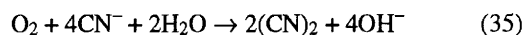
W wypadku nośnika węglowego, impregnowanego solami miedzi, chromu i srebra oraz dodatkowo pirydyną [35,40], zachodziła reakcja przyłączania chlorocyjanu przez pirydynę znajdującą się na powierzchni sorbentu według mechanizmu opisanego w pracy [43]:



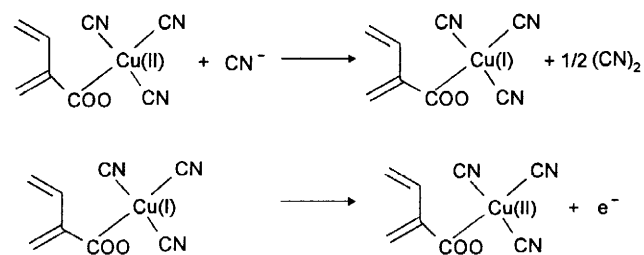
W pracy [50] zaproponowano (rys. 16) następujący mechanizm katalitycznego utleniania cyjanków w roztworach wodnych na węglach aktywnych:



Sumaryczna reakcja ma następującą postać:

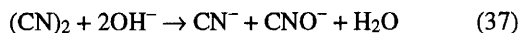
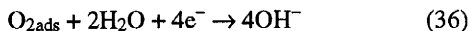


W reakcjach (25)+(35) kation  $\text{Cu}^+$  występuje w postaci  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ ,  $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ ,  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ , natomiast kation  $\text{Cu}^{2+}$  w postaci  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cu}(\text{CN})_3^+$ ,  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{2+}$ .



Rys. 16. Reakcje katalitycznego utleniania cyjanków na powierzchni impregnowanego nośnika węglowego [50]

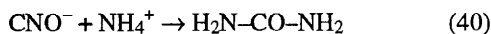
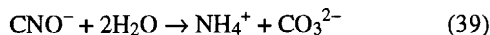
Obecność jonów miedzi (II) i powierzchniowych tlenowych grup funkcyjnych, takich jak karboksylowe ( $-\text{COOH}$ ), fenolowe ( $-\text{OH}$ ) czy karbonylowe ( $\text{C}=\text{O}$ ), na powierzchni sorbentu węglowego wpływa na katalityczne utlenianie cyjanków za pomocą tlenu, co zwiększa ilość adsorbowanych cyjanków:



Reakcja sumaryczna jest następująca:

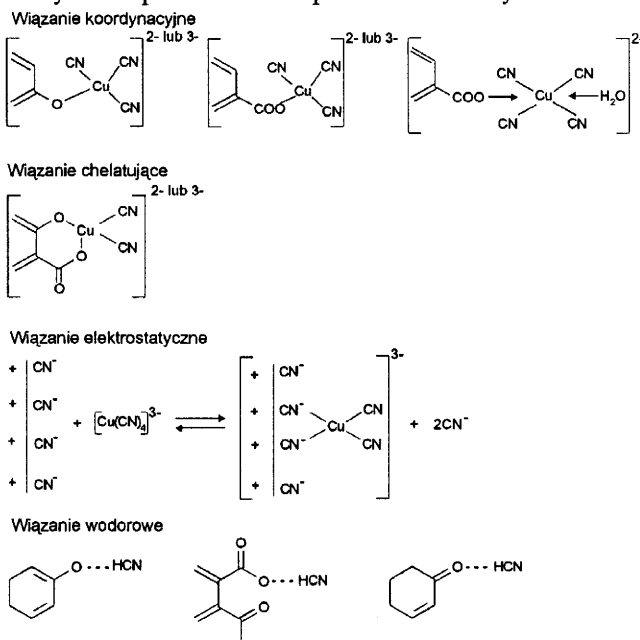


Anion  $\text{CNO}^-$ , powstający w wyniku reakcji katalitycznego utlenienia  $\text{CN}^-$ , może reagować z  $\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{NH}_4^+$ , co prowadzi do radykalnego zmniejszenia toksyczności cyjanków:



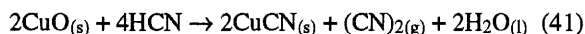
W roztworze wodnym po zakończeniu reakcji obecne są  $\text{CNO}^-$ ,  $\text{NH}_4^+$  i  $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2$ .

W procesie adsorpcyjnym cyjanków występuje złożony mechanizm ich zatrzymywania. Wiązania międzycząsteczkowe tworzące się pomiędzy tlenowymi grupami funkcyjnymi i cyjanowymi kompleksami miedzi przedstawiono na rysunku 17.

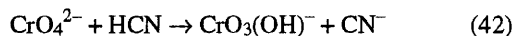


Rys. 17. Wiązania międzycząsteczkowe w procesie adsorpcji cyjanków [50]

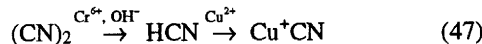
Zatrzymywanie cyjanowodoru na powierzchni sorbentu węglowego można przedstawić za pomocą następującej reakcji [11]:



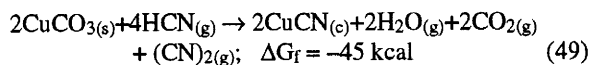
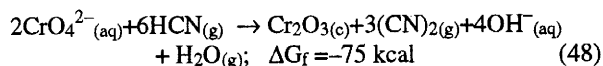
W pracy [51] zaproponowano bardziej rozbudowany mechanizm reakcji pochłaniania cyjanowodoru:



W wypadku dwucyjanu występującego w powietrzu chrom i miedź obecne na powierzchni sorbentu katalizują jego rozkład według następującej reakcji [51]:



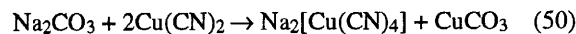
Dwucyjan może tworzyć się również podczas adsorpcji chlorocyjanu lub cyjanowodoru. Wówczas zadaniem sorbentu (*whetlerytu*) jest jego hydroliza lub tworzenie trwałego kompleksu. Zazwyczaj oba procesy bieżą równocześnie. Nie wyklucza się również możliwości hydrolizy chlorocyjanu zgodnie z równaniem reakcji (13). Powstający kwas chlorowy (I) może działać jako czynnik utleniający. W pracy [52], na podstawie obliczonych ujemnych entalpii swobodnych tworzenia, zaproponowano następujące reakcje HCN z Cr (VI) i Cu (II):



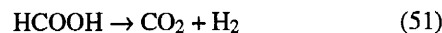
Miedź może tworzyć wiele kompleksów cyjanowych, o podanych niżej wartościach swobodnej entalpii tworzenia:

- $\text{CuCN}_{(\text{c})}$ ;  $\Delta G_f = +26 \text{ kcal}$ ,
- $\text{Cu}(\text{CN})_2^-(\text{c})$ ;  $\Delta G_f = +61,6 \text{ kcal}$ ,
- $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}(\text{c})$ ;  $\Delta G_f = +96,5 \text{ kcal}$ ,
- $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}(\text{c})$ ;  $\Delta G_f = +135,4 \text{ kcal}$ .

Według autorów pracy [52] jedna objętość wody może powodować rozkład czterech objętości cyjanowodoru, z którego – w wyniku reakcji hydrolizy – tworzy się oksamid  $(\text{NH}_2\text{CO})_2$ . Związek ten został zidentyfikowany za pomocą spektroskopii termodesorpcyjnej i spektrometrii masowej. Gdy na sorbencie obecne są dodatkowe substancje alkaliczne (np. węglan sodu), to cyjanki tworzą bardziej trwałe sole kompleksowe nie ulegające rozkładowi [43]:



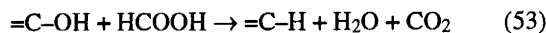
W pracy [30] zbadano proces rozkładu kwasu mrówkowego na nośniku węglowym impregnowanym miedzią. Stwierdzono, że w temperaturach w przedziale  $107+227 \text{ }^\circ\text{C}$  na sproszkowanej miedzi zachodziła reakcja dehydrogenacji:



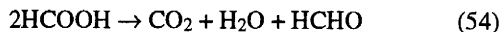
Mechanizm reakcji zmieniał się na nośniku krzemionkowym lub z tlenku glinu. Gdy nośniki impregnowano miedzią przebiegała następująca reakcja dehydratacji:



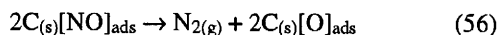
Nieimpregnowany nośnik węglowy nie jest reaktywny w stosunku do HCOOH. Na przykład węgiel Spheron 6 rozkładał kwas mrówkowy przez wiele dni [30]. Możliwe produkty reakcji rozkładu kwasu mrówkowego ( $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$ ) powstawały w jednoetapowej reakcji utleniania kwasu mrówkowego przy udziale grupy  $\text{C}-\text{OH}$  obecnej na powierzchni nośnika węglowego:



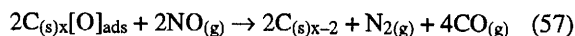
Na powierzchni nośnika węglowego impregnowanego solami miedzi może również zachodzić jednoetapowa reakcja rozkładu kwasu mrówkowego do dwutlenku węgla, wody i aldehydu mrówkowego. Reakcja ta jest katalizowana solami miedzi osadzonymi na powierzchni nośnika węglowego, według mechanizmu Langmuira-Hishelwooda [30]:



Na sorbencie otrzymanym przez impregnację adsorbentu węglowego solami niklu można prowadzić również proces rozkładu NO [7]. W warunkach beztlenowych reakcja zachodzi według następujących równań:



W temperaturze około 200 °C reakcja ta przebiega w sposób następujący:



Gdy do układu reakcyjnego wprowadzony zostanie tlen, wówczas proces rozkładu NO przebiega z dalszym utlenieniem nośnika węglowego:

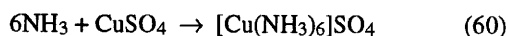


W drugim etapie przebiega reakcja:



W obecności tlenu proces ten zachodzi z dwukrotnie większą wydajnością.

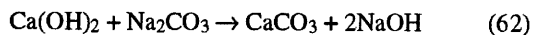
W technice ochrony dróg oddechowych, do pochłaniania amoniaku, wykorzystuje się reakcję amoniaku z siarczanem miedzi, która przebiega według następującego mechanizmu [43]:



Chemisorpcję wykorzystuje się również w procesie oczyszczania powietrza za pomocą masy chłonnej ChPI (80%  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , 2%  $\text{NaOH}$  i 18%  $\text{H}_2\text{O}$ ). Przebieg tego procesu jest związany z wcześniejszym rozpuszczeniem i neutralizacją  $\text{CO}_2$  w wodnym roztworze  $\text{NaOH}$ :



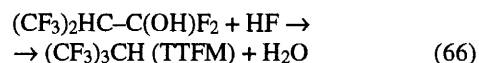
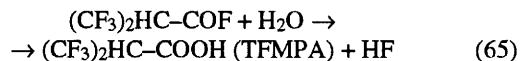
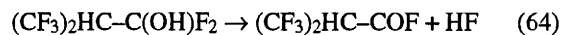
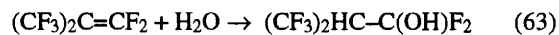
Przy nadmiarze dwutlenku węgla tworzy się wodorowęglan sodu. Ciepło wydzielające się w czasie reakcji umożliwia neutralizację pewnych ilości  $\text{CO}_2$  za pomocą wodorotlenku wapnia. Drugim etapem procesu oczyszczania jest regeneracja wodorotlenku sodu według reakcji:



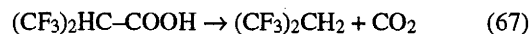
Ponadto wodorotlenek sodu utrzymuje niezbędną wilgotność w środowisku reakcyjnym, niezbędną do powstania wodnego roztworu zasady i przyspieszenia reakcji neutralizacji dwutlenku węgla [43].

Perfluoroizobuten (PFIB) jest wysokotoksycznym produktem ubocznym przemysłowej syntezy politetrafluoroetyleny (teflonu) i innych perfluoropolimerów. Ze względu na właściwości toksyczne PFIB do jego rozkładu stosuje się proces wieloetapowej hydrolizy z wykorzystaniem adsorpcji fizycznej

i chemicznej na powierzchni nośnika węglowego. Autorzy pracy [53] zaproponowali następujący mechanizm reakcji zachodzących na powierzchni węgla aktywnego:

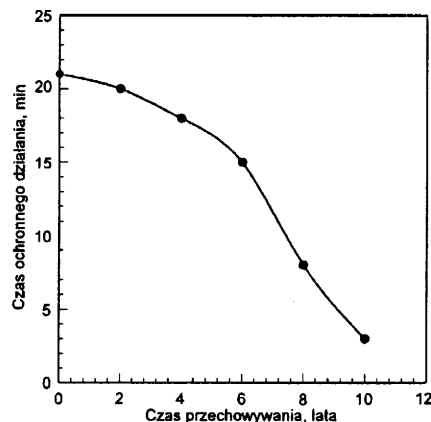


gdzie TFMPA oznacza kwas 3,3,3-trifluoro-2-(trifluorometylo)propionowy, natomiast TTFM – tris(trifluorometylo)metan. Możliwy jest również inny przebieg reakcji perfluoroizobutenu (PFIB) z wodą, kiedy to obserwowano rozkład TFMPA:



## Starzenie się impregnowanych sorbentów węglowych

Starzenie się impregnowanych sorbentów węglowych jest procesem polegającym na stopniowej utracie przez nie właściwości katalityczno-chemisorpcyjnych (np. zmniejszenie czasu ochronnego działania), bez stosowania ich w jakiegokolwiek reakcji lub procesie technologicznym. Proces starzenia przebiega podczas oddziaływania składników powietrza na sorbent węglowy [2,4]. Na rysunku 18 przedstawiono zmianę czasu ochronnego działania sorbentu na skutek procesu jego starzenia.



Rys. 18. Zmiana czasu ochronnego działania starzonego sorbentu węglowego w stosunku do chlorocyjanu [2]

## Przyczyny starzenia się sorbentów

Impregnowane sorbenty węglowe przechowywane w atmosferze powietrza o znacznej wilgotności tracą swoje właściwości chemisorpcyjno-katalityczne. Doniesienia literaturowe na temat procesu starzenia się impregnowanych sorbentów węglowych są bardzo skromne. Wiadomo jednak, że podejmowane są próby wyjaśnienia zmian zachodzących w czasie starzenia i określenia ich charakteru. Niewątpliwie dużą rolę w tym procesie odgrywa obecność tlenu i wody.

Tlen związany na powierzchni impregnowanego sorbentu tworzy pierwotne centra adsorpcyjne wiążące cząsteczki wody przy niskich ciśnieniach względnych. Ponieważ cząsteczki wody słabo oddziałują z powierzchnią czystego węgla, dlatego też powierzchnia węglowa uważana jest za powierzchnię hydrofobową. Przy wzroście ciśnienia zaadsorbowane cząsteczki

wody zachowują się tak jak wtórne centra adsorpcyjne w stosunku do cząsteczek pary wodnej. Wokół tych centrów powstają powiększające się skupiska zaadsorbowanej wody, które przy dostatecznie wysokim ciśnieniu względnym pary wodnej zlewają się i tworzą na pewnej powierzchni ciągly film wodny. Te właśnie procesy podaje się jako główną przyczynę utraty właściwości adsorpcyjno-katalitycznych sorbentów węglowych spowodowaną wypełnieniem mikroporów cząsteczkami wody [54]. Inni autorzy uważają, że główną przyczyną utraty właściwości katalityczno-sorpcyjnych sorbentów nie jest zmiana właściwości nośników węglowych, lecz przemiany chemiczne substancji impregnujących czynnych katalitycznie. Istnieje także pogląd, że w procesie starzenia się sorbentów zachodzą zjawiska fizyczne, polegające na przechodzeniu związków katalitycznych z aktywnej postaci amorficznej w krystaliczną – nieaktywną. Taką hipotezę zaproponowano na podstawie wyników badań metodą dyfrakcji promieni rentgenowskich [54].

W pracy [50] zbadano rolę pary wodnej w procesie starzenia się sorbentów węglowych oraz oddziaływanie pary wodnej i tlenu na powierzchnię czystego nośnika węglowego. W wypadku nieobecności gazowego tlenu para wodna była nieaktywna i nie zachodziła chemisorpcja na powierzchni nośnika, natomiast gdy tlen był obecny w otaczającej atmosferze, wówczas powierzchniowe grupy funkcyjne zawierające tlen mogły wchodzić w reakcje z wodą uwalniając CO<sub>2</sub>. Reakcja z parą wodną, według autorów pracy [55], odgrywa rolę zbliżoną do roli w procesach pirolizy w wysokiej temperaturze.

#### Zmiany właściwości ochronnych impregnowanych sorbentów węglowych

W pracy [54] zbadano aktywność i chłonność dynamiczną sorbentów węglowych poddanych procesowi starzenia. Autorzy stwierdzili, że w wyniku procesu starzenia się impregnowanego sorbentu węglowego nastąpiło znaczne obniżenie jego aktywności i chłonności dynamicznej względem wybranej testowej substancji toksycznej, tj. chlorocyjanu. Impregnowane sorbenty węglowe poddane procesowi starzenia badano określając sumaryczną zawartość chromu metodami spektrofotometrycznymi, natomiast ilość chromu (VI) metodą polarograficzną. Wyniki analiz ilościowych wykazały obniżenie zawartości Cr(VI) i wzrost zawartości Cr(III) wraz z wydłużającym się czasem procesu starzenia sorbentu. Fakt pojawiania się Cr(III), także w świeżo spreparowanych sorbentach, po raz kolejny dowodzi, że powierzchnia nośnika

węglowego nie jest obojętna i ulega utlenieniu jako jeden z elementów układu redoks. W wypadku oddziaływania pary wodnej i powietrza w podwyższonej temperaturze efekty te nasilają się. Autorzy pracy [54] zmianę aktywności dynamicznej, pogłębiając procesami starzenia, wyrazili stosunkiem czasu ochronnego działania na jednostkę masy sorbentu starzonego do czasu ochronnego działania na jednostkę masy sorbentu niestarzonego. Zmniejszenie zawartości Cr(VI) i zwiększanie zawartości Cr(III) w miarę pogłębiania się zmian właściwości sorbentu w czasie procesu starzenia wyrażono stosunkiem zawartości Cr(VI) do Cr(III) w sorbencie starzonym względem takiego samego stosunku w sorbencie niestarzonym.

Wartości liczbowe przedstawione w tabeli 4 stanowią podstawę do stwierdzenia, że względna zawartość chromu dość dobrze koreluje z utratą właściwości katalityczno-sorpcyjnych względem chlorocyjanu. Na tej podstawie można wnioskować, że zmniejszenie właściwości ochronnych sorbentu względem chlorocyjanu było spowodowane przemianami chemicznymi zachodzącymi w impregnatkach, głównie w związkach chromu. Należy przypuszczać, że dla tego samego nośnika węglowego sorbent powinien mieć tym lepsze właściwości ochronne, im wyższa jest wartość stosunku Cr(VI)/Cr(III) w granicach całkowitej zawartości Cr od 2 do 3% wagowych.

Autorzy pracy [56] zbadali wpływ modyfikacji powierzchni węgla aktywnego BPL na jego zmiany starzeniowe. Przeprowadzono badania z wieloma różnymi substancjami modyfikującymi powierzchnię nośnika, takimi jak kwas azotowy, wodór, chlor czy etylen. Stwierdzono, że powierzchnia nośnika BPL poddana działaniu chloru w niskiej temperaturze (<180 °C), a następnie przemywana metanolem i suszona, była mniej podatna na zmiany starzeniowe w środowisku o dużej wilgotności. Autorzy sugerują, że nielotne związane na powierzchni nośnika cząsteczki Cl<sub>2</sub>, które nie zostają usunięte nawet przy ogrzewaniu węgla bez dostępu powietrza w temperaturze 900 °C, mogą blokować centra aktywne w reakcji utleniania powierzchni nośnika węglowego w warunkach dużej wilgotności. Wyniki badań wskazują, że modyfikacja powierzchni nośnika etylenem może spowodować powstanie trwałej, stabilnej, hydrofobowej powierzchni nośnika.

Autorzy pracy [11] zbadali wpływ procesu starzenia, w tym i oddziaływanie pary wodnej, na właściwości impregnowanych sorbentów węglowych włókninowych (ACC) i granulowanych (ACG). Starzenie próbek obydwu nośników było

Tabela 4. Wpływ procesu starzenia sorbentu na czas jego ochronnego działania oraz zawartość w nim chromu i miedzi

Parametr	Numer próbek								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Sumaryczna zawartość miedzi, % wag.	5,95	5,90	5,95	6,10	6,15	6,10	6,75	6,75	6,75
Sumaryczna zawartość chromu, % wag.	2,30	2,29	2,28	2,40	2,41	2,40	2,70	2,68	2,68
Zawartość Cr(VI), % wag.	2,06	1,80	1,55	2,09	1,66	1,57	2,05	1,70	1,33
Zawartość Cr(III), % wag.	0,24	0,49	0,73	0,31	0,75	0,83	0,65	0,98	1,35
Δt, %	100	50	29	100	47	27	100	56	25
ΔCr <sub>E</sub> , %	100	43	25	100	33	28	100	55	31

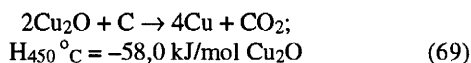
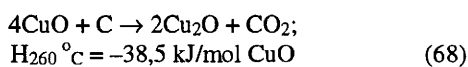
$$\Delta t = \left[ \frac{t_{\text{starzony}}}{t_{\text{niestarzony}}} \right] \times 100$$

$$\Delta Cr_E = \left[ \frac{\left( \frac{Cr^{VI}}{Cr^{III}} \right)_{\text{starzony}}}{\left( \frac{Cr^{VI}}{Cr^{III}} \right)_{\text{niestarzony}}} \right] \times 100$$

przyspieszane. ACC wydają się ulegać starzeniu w znikomym stopniu biorąc pod uwagę pochłanianie HCN, natomiast w znacznym stopniu w wypadku  $(CN)_2$ . Z drugiej strony starzone ACG wykazały znaczne pogorszenie właściwości ochronnych względem HCN i  $(CN)_2$ . Różnice w starzeniu nośników włókninowych i granulowanych wynikały, zdaniem autorów, z różnic w rozkładzie wymiarów porów nośnika. Granule zawierały makro-, mezo-, i mikropory o wymiarach odpowiednio  $r > 50$  nm,  $50 \text{ nm} < r < 2$  nm i  $r < 2$  nm, które były wystarczająco duże na to, aby były wypełnione przez jony Cr(III), Cu(II) i Cr(VI) mające w roztworach wodnych promienie jonowe w przybliżeniu równe odpowiednio 0,9, 0,6 i 0,4 nm. Włókninowy sorbent zawierał jedynie takie mikropory, że tylko jon Cr(VI) mógł je wypełnić (biorąc pod uwagę rozmiary jonu i porów nośnika) i jon tam się znajdujący nie ulegał przemianom starzeniowym.

Wpływ procesu starzenia na zachowanie sorbentów węglowych impregnowanych miedzią i chromem przedstawiono w pracy [8]. Właściwości ochronne sorbentów węglowych zmniejszyły się pod wpływem oddziaływania wilgotnego powietrza. Sole Cr(VI) i Cu(II) są zawsze prekursorami katalizatorów osadzonych na powierzchni nośników węglowych, natomiast metaliczne srebro stosuje się zawsze przy otrzymywaniu sorbentów typu *whetlerytów*. Wobec faktu, że jony  $Cr^{6+}$  i  $Cu^{2+}$  były egzotermicznie redukowane w atmosferze obojętnej przez nośnik węglowy, zachowanie termiczne adsorbentów węglowych typu *whetlerytów* badano za pomocą różnicowej analizy kalorymetrycznej. Próbki sorbentów niestarzonych zawierały związki miedzi na stopniu utlenienia 2+, a także związki chromu na 3+ i 6+ stopniu utlenienia. Ten fakt wskazuje na częściową redukcję chromu sześciowartościowego już podczas samego procesu otrzymywania sorbentu węglowego. Starzenie impregnowanego sorbentu węglowego w temperaturze  $50^\circ\text{C}$  i przy 90% wilgotności względnej powietrza prowadziło do redukcji Cu(II) do Cu(I), a także do dalszej redukcji Cr(VI) do Cr(III). Zdolność do usuwania cyjanowodoru ze skażonego powietrza za pomocą impregnowanych sorbentów węglowych była uzależniona od ilości chromu sześciowartościowego chemicznie związanego z kationami miedzi.

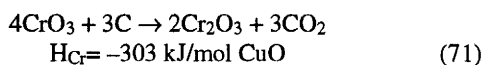
Zmiany fizyczno-chemiczne sorbentów chromowo-miedziowych, wywołane procesami przyspieszonego starzenia w podwyższonej temperaturze, polegają na reakcji powierzchni nośnika węglowego z osadzonymi na nim tlenkami miedzi i przebiegają według równań:



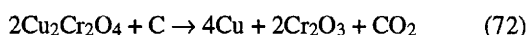
sumarycznie:



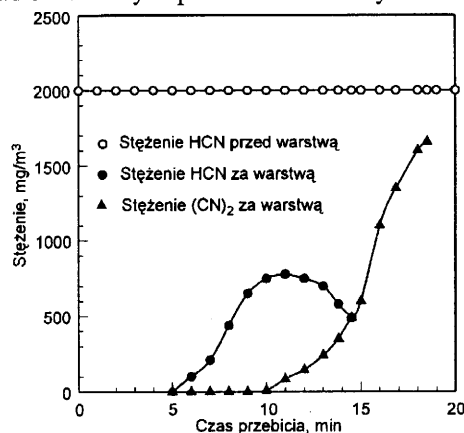
W wypadku chromu zachodzi również reakcja redukcji egzotermicznej:



Podczas reakcji termicznej starzenia się *whetlerytów* tworzy się między innymi  $Cu_2Cr_2O_4$ , który ulega rozkładowi według równania:



O powstawaniu jonów  $Cr^{3+}$  w reakcjach (71) i (72) świadczy zmiana stężenia HCN, przepuszczanego przez warstwę starzonego sorbentu. Stężenie cyjanowodoru stopniowo narastało, gdyż jon  $Cr^{3+}$  był nieaktywny w procesie katalitycznego rozkładu HCN na impregnowanych sorbentach węglowych, natomiast stężenie dwucyjanu  $(CN)_2$  po osiągnięciu maksimum malało. Zmiany te przedstawiono na rysunku 19 [1].



Rys. 19. Właściwości ochronne starzonego sorbentu węglowego w stosunku do cyjanowodoru i dwucyjanu [1]

### Regeneracja starzonych sorbentów węglowych

W dotychczasowej praktyce starzone sorbenty węglowe, które utraciły swoje właściwości ochronne nie były powtórnie wykorzystywane. Traktowane były jako bezużyteczne i niszczone je, co powodowało znaczne straty ekonomiczne. Nasuwa się zatem pytanie, czy jest możliwe ponowne wykorzystanie sorbentów, tj. odtworzenie na drodze regeneracji ich zdolności do katalityczno-sorpcyjnego pochłaniania substancji toksycznych z powietrza.

W procesie regeneracji sorbentu należy usunąć z jego powierzchni substancje zaadsorbowane, których obecność pogarsza właściwości sorpcyjne oraz w miarę możliwości – przywrócić mu poprzednie właściwości. Dążenie do otrzymania zregenerowanego adsorbentu o właściwościach identycznych lub zbliżonych do wyjściowych jest uzależnione od wielu czynników mających decydujący wpływ na efektywność procesu regeneracji, takich jak:

- struktura porowata i stan chemiczny powierzchni sorbentu,
- właściwości fizyczno-chemiczne zaadsorbowanych substancji,
- zastosowana metoda regeneracji,
- warunki technologiczne procesu regeneracji.

Metody regeneracji sorbentów węglowych można podzielić na następujące grupy [4]:

- termiczne,
- chemiczne, ekstrakcyjne i utleniania na mokro,
- gazowe,
- próżniowe,
- elektrochemiczne i elektryczne,
- biologiczne,
- z wykorzystaniem promieni rentgenowskich.

Niestety podane powyżej metody nie mogą być wykorzystane w wypadku sorbentów węglowych impregnowanych solami srebra, miedzi i chromu, ze względu na skomplikowany układ, o specyficznych właściwościach, składający się z porowatego nośnika węglowego i soli impregnatów [4,36].

Autorzy pracy [4] do regeneracji sorbentów zastosowali metodę naświetlania promieniami  $\gamma$  ( $\text{Co}^{60}$ ) w atmosferze azotu lub powietrza, pod ciśnieniem zmniejszonym lub normalnym. Metoda ta może być zastosowana do regeneracji sorbentów węglowych impregnowanych różnymi substancjami, niekoniecznie solami wymienionych wcześniej metali. Autorzy pracy [38] podjęli próbę regeneracji impregnowanych sorbentów węglowych za pomocą impregnacji sorbentów roztworami nadtlenu wodoru, wodnymi lub amoniakalnymi roztworami nadmanganianu potasu, przepuszczania amoniaku, powietrza, tlenu lub mieszaniny tych gazów przez warstwę sorbentu ogrzewanego do temperatury  $150\text{ }^\circ\text{C}$ , ultradźwięków, działającą falą akustyczną o częstotliwości  $225\text{ kHz}$  przez  $2,5\text{ min}$  na sorbent w postaci zawiesiny w wodzie lub w metanolu. Najlepsze rezultaty regeneracji uzyskano stosując mieszaninę  $\text{H}_2\text{O}_2$  i  $\text{NH}_3\text{aq}$ , która nie zmieniała struktury porowatej nośnika węglowego oraz przy zastosowaniu roztworów  $\text{KMnO}_4$ . Regeneracja środkami utleniającymi w fazie gazowej była mało efektywna i utrudniona przy zastosowaniu procesu w skali przemysłowej. Regeneracja za pomocą fal ultradźwiękowych powodowała degradację sorbentu i obniżenie jego wytrzymałości mechanicznej.

## Podsumowanie

Impregnowane adsorbenty węglowe i procesy zachodzące na ich powierzchni stały się w ostatnich latach obiektem intensywnych badań. W wyniku wprowadzenia nowych metod eksperymentalnych stało się możliwe dokładniejsze poznanie procesów zachodzących podczas ich otrzymywania, oczyszczania skażonego powietrza, starzenia i regeneracji. Dalsze badania impregnowanych sorbentów węglowych powinny – jak się wydaje – skoncentrować się na otrzymaniu sorbentu uniwersalnego, chroniącego przed różnorodnymi substancjami toksycznymi.

Poznanie wpływu różnorodnych czynników, np. stopnia rozwinięcia struktury porowatej, chemicznej i geometrycznej niejednorodności powierzchni sorbentu, budowy i składu chemicznego impregnatów, pozwoli na otrzymanie sorbentu charakteryzującego się bardzo dobrymi właściwościami ochronnymi oraz stosunkowo dużą trwałością.

*Niniejszą pracę wykonano w ramach grantu nr 3 T09B 036 16, sfinansowanego przez Komitet Badań Naukowych.*

## LITERATURA

1. J. F. BYRNE, H. MARSH: Introductory Overview. Porosity in carbon (J. W. Patrick [Ed.]), E. Arnold Amicis, London 1995.
2. H. JANKOWSKA, J. CHOMA: O pewnych własnościach sorpcyjno-katalitycznych impregnowanych węgla aktywnych. Biul. WAT, 1982, t. 31, ss. 105–116.
3. S. ZIĘTEK: Pochłanianie środków trujących. Wojskowy Przegląd Techniczny, 1984, t. 17, ss. 395–397.
4. H. JANKOWSKA, A. ŚWIĄTKOWSKI, J. CHOMA: Active Carbon. Ellis Horwood Ltd., Chichester 1991.
5. G. LUSSIER, J. C. SHULL, D. J. MILLER: Activated carbon from cherry stones. Carbon, 1994, Vol. 32, pp. 1493–1498.
6. K. GERGOVA, S. ESER: Effects of activation method on the pore structure of activated carbons from apricot stones. Carbon, 1996, Vol. 34, pp. 879–888.
7. M. KHRISTOVA, D. MEHANDJIEV: Conversion of NO on a Ni-impregnated active carbon catalyst in the presence of oxygen. Carbon, 1998, Vol. 36, pp. 1379–1385.
8. P. EHRBURGER, J. LAHYE, P. DZIEDZINL, R. FAUGEAT: Effect of aging on the behaviour of copper-chromium compounds supported on activated carbon. Carbon, 1991, Vol. 29, pp. 297–303.
9. C. R. HALL, R. J. HOLMES: The preparation and properties of some activated carbons modified by treatments with phosgene or chlorine. Carbon, 1992, Vol. 30, pp. 173–176.
10. G. PANDOLFO, M. AMINI-AMOLI, J. S. KILLINGSLEY: Activated carbons prepared from shells or different coconut varieties. Carbon, 1994, Vol. 32, pp. 1015–1019.
11. P. N. BROWN, G. G. JAYSON, G. THOMPSON, M. C. WILKINSON: Adsorption characteristics of impregnated activated charcoal cloth for hydrogen cyanide. Journal Colloid Interface Sci., 1987, Vol. 116, pp. 211–220.
12. F. JIA, C. J. STEELE, I. P. HAYWARD, K. M. THOMAS: Mechanism of adsorption of gold and silver species on activated carbons. Carbon, 1998, Vol. 36, pp. 1299–1308.
13. S. ZIĘTEK, M. ZIN, W. GROCHOLA: Wpływ struktury kapilarnej na właściwości otrzymanych z nich sorbentów impregnowanych solami metali. Przem. Chem., 1998, t. 67, ss. 277–278.
14. T. GONZALEZ, M. MOLINA-SABIO, F. RODRIGUEZ-REINOSO: Steam activation of olive stone chars, development of porosity. Carbon, 1994, Vol. 32, pp. 1407–1413.
15. J. RIVERA-OUTRILLA, M. A. FERRO-GARCIA, C. MORENO-CASTILLA: Thermal desorption of chlorophenols from activated carbon. Influence of the treatment atmosphere. Carbon, 1994, Vol. 32, pp. 743–753.
16. F. RODRIGUEZ-REINOSO, M. MOLINA-SABIO, M. T. GONZALES: The use of steam and  $\text{CO}_2$  as activating agents in the preparation of activated carbons. Carbon, 1995, Vol. 33, pp. 15–23.
17. L. RAJAKOVIĆ, M. R. ILIĆ, P. B. JORANIĆ, P. B. RADOSEVIĆ: Stoichiometric analysis of chemisorption of hydrogen cyanide onto activated carbon cloth. Carbon, 1995, Vol. 33, pp. 1433–1441.
18. J. FREEMAN, F. G. R. GIMBLETT: Studies of activated charcoal cloth. IV. Influence of phosphate impregnants on the rate of activation in carbon dioxide gas. Carbon, 1988, Vol. 26, pp. 501–502.
19. H. BRADLEY: The adsorption of vapours by activated and heat-treated microporous carbons. Part I. Characterisation of pore structure using Dubinin-Polanyi approach. Carbon, 1991, Vol. 29, pp. 893–897.
20. C. ROMAN-MARTINEZ, D. CAZORLA-AMOROS, A. LINARES-SOLANO, C. SALINAS-MARTINEZ DE LECEA: Metal support interaction in Pt/C catalysts. Influence of the support surface chemistry and the metal precursor. Carbon, 1995, Vol. 32, pp. 3–13.
21. T. WIGMANS: Industrial aspects of production and use of activated carbons. Carbon, 1989, Vol. 27, pp. 13–22.
22. Q. LU, D. D. DO: A kinetic study of coal reject-derived char activation with  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  and air. Carbon, 1992, Vol. 30, pp. 21–29.
23. M. ZIN, E. JAWDOSIUK: Mat. konf. „Węgiel aktywny w ochronie środowiska”, Hajnówka–Białowieża 1998, s. 15.
24. P. BOEHM: Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. Carbon, 1994, Vol. 32, pp. 759–769.
25. T. ŻMIJEWSKI: Badania nad utlenianiem jonów jodkowych w obecności węgla aktywowanego i sadzy. Rozprawa doktorska, Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny, Warszawa 1979.
26. J. J. JANSEN, H. VAN BEKKUM: Amination and amoxidation of activated carbons. Carbon, 1994, Vol. 32, pp. 1507–1516.
27. J. RODRIGUEZ, F. RUETTE, J. LAINE: Molecular modeling of micropores in activated carbon. Carbon, 1994, Vol. 32, pp. 1536–1537.

28. D. MEHANDJIEV, M. KHRISTOVA, E. BEKYAROVA: Conversion of NO on Co-impregnated active carbon catalysts. *Carbon*, 1996, Vol. 34, pp. 757–762.
29. C. MARQUEZ-ALVAREZ, J. RODRIGUEZ-RAMOS, A. GUERRE-RO-RUIZ: Removal of NO over carbon supported copper catalysts. I. Reactivity of NO with graphite and activated carbon. *Carbon*, 1996, Vol. 34, pp. 339–346.
30. N. BROWN, G. G. JAYSON, B. MILE, M. C. WILKINSON: Activated charcoal cloth as a support for copper in the decomposition of formic acid. *Carbon*, 1989, Vol. 27, pp. 171–176.
31. Z. KOWALCZYK, J. SENTEK, S. JADZIS, R. DIDUSZKO, A. PRESZ, A. TERZYK, Z. KUCHARSKI, J. SUWALSKI: Thermally modified active carbon as a support for catalysts for NH<sub>3</sub> synthesis. *Carbon*, 1996, Vol. 34, pp. 403–409.
32. L. BOGDAN, B. SZCZODROWSKA: Mat. konf. „Węgiel aktywny w ochronie środowiska”, Hajnówka–Białowieża 1998, s. 125.
33. Z. DĘBOWSKI, B. NOWOK: Mat. konf. „Węgiel aktywny w ochronie środowiska”, Hajnówka–Białowieża 1998, s. 121.
34. Z. DĘBOWSKI, E. OKONIEWSKA: Mat. konf. „Węgiel aktywny w ochronie środowiska”, Hajnówka–Białowieża 1998, s. 176.
35. A. BAKER, E. J. POZIOMEK: Modification of the adsorption properties of charcoal by treatments with pyridines. *Carbon*, 1974, Vol. 12, pp. 45–50.
36. J. CHOMA, H. JANKOWSKA, W. KOZACZYŃSKI, M. SACIUK, S. ZIĘTEK: Badania nad możliwością regeneracji własności katalitycznych chromowo-miedziowych sorbentów węglowych. *Biul. WAT*, 1982, t. 31, ss. 97–104.
37. H. JANKOWSKA, J. CHOMA: Katalityczne własności sorbentów węglowych modyfikowanych związkami miedzi i chromu w reakcji rozkładu nadtlenu wodoru. *Biul. WAT*, 1982, t. 31, ss. 109–117.
38. H. JANKOWSKA, J. CHOMA, W. KOZACZYŃSKI: Regeneracja katalityczno-sorpcyjnych właściwości chromowo-miedziowych adsorbentów węglowych. *Przem. Chem.*, 1983, t. 62, ss. 518–521.
39. J. CHOMA, J. HORAK, M. ROZMARYNOWICZ: Analiza składu związków katalitycznych występujących w niektórych sorbentach węglowych stosowanych w sprzeczce ochrony dróg oddechowych. *Biul. WAT*, 1983, t. 32, ss. 75–85.
40. A. BAKER, E. J. POZIOMEK: Effect of amine treatments on the chemical reactivity of copper/silver/chromium impregnated charcoals. *Carbon*, 1975, Vol. 13, pp. 347–348.
41. T. CHIOU, P. J. RECROFT: Adsorption of phosgene and chloroform by activated and impregnated carbons. *Carbon*, 1977, Vol. 15, pp. 49–53.
42. S. ZIĘTEK, M. MIODUSKA, T. ŻMIJEWSKI, A. ŚWIĄTKOWSKI: The influence of the porous structure development of carbon carrier on Cr-Cu-Ag catalyst distribution on the obtained sorbents surface. *Materials Chemistry and Physics*, 1997, Vol. 48, pp. 1–4.
43. Praca zbiorowa: Środki ochrony dróg oddechowych człowieka – podręcznik. MON, Warszawa 1970.
44. P. REBSTEIN, F. STOECKLI: The physical and chemical characterisation of a sulphur-impregnated active carbon, by combined adsorption and immersion techniques. *Carbon*, 1992, Vol. 30, pp. 747–750.
45. S. NEFFE, L. BOGDAN: Właściwości kwasowo-zasadowe oraz trwałość termiczna węgla aktywnego o powierzchni modyfikowanej srebrem. *Karbo-Energochemia-Ekologia*, 1997, t. 3, ss. 121–124.
46. R. DEITZ, J. N. ROBINSON, E. J. POZIOMEK: Electron transmission microscopy of charcoals impregnated with ammonium salts of Cu(II) and Cr(VI). *Carbon*, 1975, Vol. 13, pp. 181–187.
47. A. MALIK, P. R. MEDDINGS, A. PATEL, K. M. THOMAS: Competitive effects in the adsorption of CH<sub>3</sub>I on KI-impregnated activated carbons in the presence of CO<sub>2</sub>. *Carbon*, 1996, Vol. 34, pp. 439–447.
48. E. BIRON, R. STAVISKY: Deactivation of ASC whetlerite charcoal upon adsorption of cyanogen chloride. *Carbon*, 1995, Vol. 33, pp. 1413–1416.
49. R. DEITZ, J. A. REHRMANN: The cumulative chemisorption of cyanogen chloride on a carbon-supported catalyst (whetlerite). *Carbon*, 1990, Vol. 28, pp. 363–367.
50. CHAO-HAI WEI, XU-LIANG CAO: Adsorption and catalytic processes of cyanide solutions and acid-washed activated carbon. *Carbon*, 1993, Vol. 31, pp. 1319–1324.
51. P. N. BROWN, G. G. JAYSON, G. THOMPSON, M. C. WILKINSON: Effect of ageing and moisture on the retention of hydrogen cyanide by impregnated activated charcoals. *Carbon*, 1989, Vol. 27, pp. 821–833.
52. V. R. DEITZ, J. A. REHRMANN: The cumulative chemisorption of hydrogen cyanide and cyanogen on a carbon supported catalyst. *Carbon*, 1990, Vol. 28, pp. 387–391.
53. C. BIESINGER, N. S. MCINTYRE, S. J. SPLINTER, S. LIANG: The reactions of perfluoroisobutene on metal-impregnated charcoal. *Carbon*, 1997, Vol. 35, pp. 436–470.
54. H. JANKOWSKA, J. CHOMA: Badania nad wpływem procesów starzenia na zmianę właściwości chromowo-miedziowych sorbentów węglowych. *Przem. Chem.*, 1981, t. 60, ss. 320–322.
55. J. C. PETIT, Y. BAHADDI: New insight on the chemical role of water vapour in the ageing of activated carbon. *Carbon*, 1993, Vol. 31, pp. 821–825.
56. S. S. BARTON, M. J. B. EVANS, S. LIANG, J. A. F. MACDONALD: The influence of surface modification of BPL carbons on aging. *Carbon*, 1996, Vol. 34, pp. 975–982.

## Preparation and Properties of Impregnated Active Carbons

*The paper includes an account of the available methods by which impregnated active carbons are prepared, and characterizes their influence on the properties of the active carbons obtained, special consideration being given to those containing chromium, copper and silver. Particular preparation methods are discussed, and the chemical nature of the carbon surface, as well as the role of the oxygen functional groups, is analyzed. Characterized are also the impregnating agents which are in use now, the methods of catalyst deposition on the carbon surface, along with a variety of models describing the adsorption of cyanogen chloride (a standard compound made use of when evaluating the sorbing properties of chromium- and copper-mo-*

*dified carbons), the hydrolysis and oxidation reactions accompanying the catalytic degradation of the toxic species absorbed by the carbons from the ambient air (e.g., cyanogen chloride, hydrogen cyanide or phosgene). Considered is also the mechanism responsible for the deterioration and loss of the sorbing and catalytic properties of impregnated carbons, as well as the available regeneration methods. The problems presented in the paper will undoubtedly account for a better understanding of how some major factors (e.g., the porous structure, the chemical homogeneity of the sorbent surface, or the components of the impregnating mixture) affect the adsorbing and catalytic properties, as well as the lifetime of the impregnated carbons.*