

Ireneusz PLIŚ<sup>1</sup>, Magdalena WARZYBOK<sup>2</sup>, Waldemar PROKOP<sup>1</sup>  
Roman PETRUS<sup>3</sup>, Jolanta WARCHOŁ<sup>2</sup>

<sup>1</sup> OTTO Engineering Polska Sp. z o.o.  
ul. Połonińska 15, 35-082 Rzeszów

<sup>2</sup> Politechnika Rzeszowska, Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska  
Zakład Oczyszczania i Ochrony Wód,  
al. Powstańców Warszawy 12, 35-959 Rzeszów

<sup>3</sup> Politechnika Rzeszowska, Wydział Chemiczny, Katedra Inżynierii Chemicznej i Procesowej  
al. Powstańców Warszawy 12, 35-959 Rzeszów  
e-mail: jwarchol@prz.edu.pl

## Adsorpcja acetonu na materiałach ilastych

Celem niniejszej pracy było porównanie adsorpcji par acetonu na węglu aktywnym i naturalnych adsorbentach opartych na bentonicie. Naturalny bentonit poddano chemicznej modyfikacji poprzez dealuminację kwasem HCl, wymianę jonową solami: chlorkiem cezu (CsCl) i bromkiem tetrametyloamoniowym (TMA-Br) oraz interkalację. Otrzymane adsorbenty zastosowano do adsorpcji par acetonu. Badania przeprowadzono w warunkach kolumnowych w specjalnie do tego celu zbudowanej instalacji laboratoryjnej, składającej się z butli zawierającej mieszaninę par acetonu w azocie o danym stężeniu, kolumny wypełnionej badanym adsorbentem, przepływomierza oraz analizatora stężeń. Pomiar stężenia acetonu na wylocie z kolumny wykonano (on-line) techniką chromatografii gazowej. Badania przeprowadzono w temperaturze otoczenia pod ciśnieniem atmosferycznym dla wejściowego stężenia acetonu równego 200 ppm. Na materiale modyfikowanym TMA-Br wyznaczono izotermę adsorpcji, którą wykorzystano do modelowania równowagi adsorpcji. Zastosowano równania empiryczne dwu-, trój- i czteroparametrowe.

**Słowa kluczowe:** adsorpcja, aceton, bentonit, modyfikacja chemiczna, interkalacja

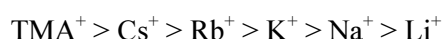
### Wstęp

Aceton jest rozpuszczalnikiem organicznym szeroko stosowanym w przemyśle do produkcji farb i lakierów oraz do czyszczenia narzędzi. Zaliczany jest do grupy lotnych związków organicznych (LZO), które odpowiedzialne są m.in. za zmiany klimatyczne i degradację środowiska naturalnego. Zgodnie z dyrektywą UE oraz Rozporządzeniem Ministra Środowiska, dopuszczalny poziom emisji LZO do powietrza, w przeliczeniu na całkowity węgiel organiczny (CWO), ustalony jest dla poszczególnych typów instalacji przemysłowych. Standardy emisyjne w zależności od prowadzonego procesu technologicznego zawierają się w granicach od 20 do 150 mg/m<sup>3</sup> [1, 2].

Obecnie około 10% instalacji przemysłowych do redukcji/eliminacji zanieczyszczeń w gazach odlotowych stosuje techniki adsorpcyjne. Jest to wysoko-sprawny, a zarazem prosty pod względem aparaturowym proces, który zapewnia usunięcie większości zanieczyszczeń nawet w przypadku niskich stężeń. Poprawa

warunków ekonomicznych procesu wymaga poszukiwania efektywnych, tanich materiałów adsorpcyjnych. Ich przedstawicielem jest skała bentonitowa, w której skład wchodzi m.in: montmorillonit, illit i kaolinit. Ze względu na dominujący jon obecny w przestrzeni międzypakietowej bentonity mogą występować w formie potasowej, wapniowej lub sodowej. Bentonity sodowo-wapniowe wydobywane są m.in. w USA, Grecji, Australii, Indiach, Rosji i na Ukrainie [3]. Na skalę przemysłową stosowane są w wiertnictwie do stabilizowania wierconych otworów jako spoiwo w procesach tworzenia tabletek, pastylek i peletów oraz w rolnictwie jako podsyпка dla zwierząt hodowlanych.

Możliwość zastosowania bentonitów do oczyszczania gazów odlotowych uwarunkowana jest ich specyficzną budową i właściwościami adsorpcyjnymi. Ich powierzchnia adsorpcyjna (od 15 do 100 m<sup>2</sup>/g) jest stosunkowo niska w porównaniu do konwencjonalnych adsorbentów, tj. węgla aktywnych [4, 5]. Aby zwiększyć pojemność adsorpcyjną materiałów ilastych, stosuje się różne modyfikacje chemiczne. Skutkiem dealuminacji kwasowej jest uzyskanie struktury o większej porowatości niż materiał wyjściowy, przez co zwiększa się powierzchnia adsorpcyjna materiału ilastego. Z kolei podstawienie kationów wymiennych obecnych w strukturze międzypakietowej jonem o dużych rozmiarach powoduje zwiększenie odległości między pakietami. W ten sposób powierzchnia wewnętrzna bentonitu staje się dostępna dla dużych organicznych molekuł. Preferencyjna adsorpcja dla kationów jednowartościowych maleje w szeregu [6]:



Efektywność modyfikacji uwarunkowana jest stężeniem odpowiedniej soli. Wartość ta powinna być wielokrotnością całkowitej pojemności jonowymiennej (CEC) materiału bentonitowego.

## 1. Część eksperymentalna

### 1.1. Materiały do badań

Do badań zastosowano naturalny minerał bentonitowy (B) oraz węgiel aktywny (WA) dostarczone przez firmę BioDrain. Specyfikację WA przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Specyfikacja węgla aktywnego (loco producent)

Table 1. Specification of active carbon (after producer)

Parametr	Wartość
$A_{\text{BET}}$ , m <sup>2</sup> /g	1100
Wilgotność, %	1
Zawartość popiołów, %	6
Gęstość pozorna, kg/m <sup>2</sup>	480

Skład mineralny adsorbentu (B) wyznaczono na podstawie analizy XRD (dyfraktometri Philips X'pert APD i Thermo XTRA). Identyfikacja faz przeprowadzona w oparciu o bazę ICDD PDF-2, rekomendowaną przez IZA oraz ICA, jest następująca: illit i smektyt 81%, trydymit 6%, kwarc 5%, skałen potasowy 4%, plagioklasy 2%, kalcyt 2%.

Całkowitą pojemność kationowymienną (CEC) wyznaczono poprzez wymianę jonową  $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ . W tym celu przygotowano formę homojonową materiału. Proces polegał na podstawieniu kationów wymiennych w przestrzeni międzypakietowej na jon  $\text{Na}^+$ . Formę homojonową ( $\text{Na}^+$ ) uzyskano, kontaktując materiał z 3% roztworem NaCl. Następnie materiał w formie  $\text{Na}^+$  poddano działaniu roztworu  $\text{CaCl}_2$ . Ilość wymienionych jonów  $\text{Na}^+$  oznaczono techniką absorpcyjnej spektroskopii atomowej (ASA). Pomiary powtórzono kilkakrotnie, uśredniając otrzymane wartości (błąd < 2,5%) CEC [7]. Zewnętrzną pojemność kationowymienną (ECEC) wyznaczono, kontaktując formę  $\text{Na}^+$  materiału z roztworem heksaminy kobaltowej. Ze względu na rozmiar jonu heksaminy może ona podstawić jony  $\text{Na}^+$  zlokalizowane na powierzchni zewnętrznej materiału. Ilość wymienionych kationów obliczono z bilansu masowego, wyznaczając metodą spektroskopową stężenie heksaminy kobaltowej w roztworze nad badanym materiałem.

Analizę rozkładu mikroporów oraz pomiar powierzchni BET wyznaczono metodą adsorpcji fizycznej azotu w temperaturze  $-196^\circ\text{C}$  (Micrometrics ASAP 2420). Otrzymane wartości zamieszczono w tabeli 2.

Tabela 2. Właściwości fizykochemiczne bentonitu surowego (B)

Table 2. Physical and chemical properties of raw bentonite (B)

CEC	ECEC	$A_{\text{BET}}$
mval/100 g	mval/100 g	$\text{m}^2/\text{g}$
73,62	78,93	55,25

## 1.2. Dealuminacja bentonitu

Materiał wyjściowy (B) traktowano 2 M roztworem HCl (cz.d.a. firmy Honeywell) w proporcji 10 g na 400 ml kwasu w  $80^\circ\text{C}$  przez 6 godzin. Po tym czasie próbkę odwirowano z nadmiaru kwasu, a następnie przemywano wodą demineralizowaną do uzyskania pH obojętnego. Próbkę suszono w temperaturze  $100^\circ\text{C}$ . Otrzymany adsorbent oznaczono jako B-HCl.

## 1.3. Modyfikacja jonami

Proces wymiany jonowej polega na kilkakrotnym kontakcie materiału z roztworem soli (CsCl cz.d.a. lub TMA-Br o czystości min. 98% firmy Sigma-Aldrich), zawierającym żądany kation w stężeniu znacznie przekraczającym CEC materiału. Dla jonu  $\text{Cs}^+$  przyjęto 5-krotny nadmiar, natomiast dla jonu  $\text{TMA}^+$  przyjęto 2-krotny nadmiar. Próbkę bentonitu (B) kontaktowano około 12 godzin z roztworem danej soli. Czas ten wydłużono do 14 godzin po dwukrotnej wymianie roztwo-

rów soli. Następnie nadmiar soli usunięto, umieszczając materiał w workach do dializy i prowadząc proces dializowania przez 5 dni. Wodę dejonizowaną wymieniało kilka razy na dzień. Stężenie jonów chlorkowych badano metodą Mohra. Wysuszone adsorbenty (w temperaturze 100°C) oznaczono jako B-Cs i B-TMA.

Powierzchnię właściwą obu materiałów wyznaczono analogicznie jak w przypadku materiału surowego (B).

#### 1.4. Interkalacja

Pierwszym etapem procesu interkalacji było kontaktowanie surowego materiału z roztworem bromku heksadecylotrimetyloamoniowym (HDTMA-Br cz.d.a. o czystości 98% firmy Sigma-Aldrich) przy wykorzystaniu mieszadła mechanicznego. Proces prowadzono przez 4 godziny w podwyższonej temperaturze. Na podstawie poprzednich badań ustalono optymalne stężenie kationów HDTMA<sup>+</sup> w odniesieniu do CEC, stanowiące 2-krotny nadmiar. Po zakończeniu procesu materiał płukano 3-krotnie przez dekantację 100 ml gorącej wody dejonizowanej w celu odmycia nieprzereagowanego HDTMA-Br. Następnie do suspensji materiału w wodzie dejonizowanej dodano mieszaniny dodecyloaminy (DDA) i tetraetylokrzemianu (TEOS). Całość mieszano przez 2 h w podwyższonej temperaturze przy wykorzystaniu mieszadła mechanicznego. Po zakończeniu procesu zlano nadmiar DDA i TEOS zawieszonych w wodzie, następnie adsorbent płukano 10-krotnie gorącą wodą dejonizowaną (po 100 ml) i jednokrotnie gorącą mieszaniną wody dejonizowanej i etanolu (96%) w stosunku 1:1. Ostatnim etapem modyfikacji adsorbentu była kalcynacja (550°C, 8 h) prowadzona w celu wypalenia części organicznej [8, 9]. Otrzymany adsorbent oznaczono jako B-int.

#### 1.5. Adsorpcja par acetonu

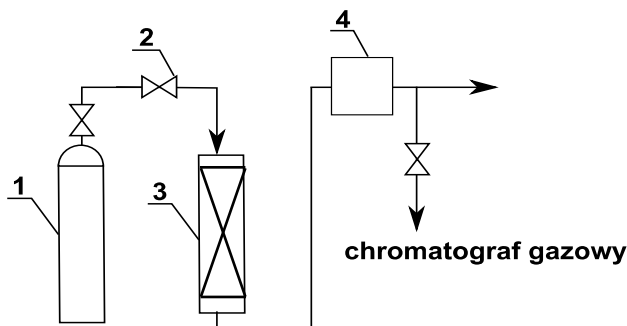
Adsorpcję par acetonu (mieszanina acetonu w azocie o stężeniu 200 ppm firmy AirLiquide) przeprowadzono w warunkach przepływowych w specjalnie do tego celu zbudowanej instalacji laboratoryjnej. Schemat aparatury do badań równowagi adsorpcji przedstawiono na rysunku 1.

Azot z domieszką par acetonu o danym stężeniu przepuszczany był przez kolumnę adsorpcyjną wypełnioną odpowiednim złożem adsorpcyjnym (3). Na zaworze (2) ustawiany był odpowiedni przepływ mieszaniny. Przepływ kontrolowany był za pomocą przepływomierza (4), a stężenie gazu opuszczającego kolumnę monitorowano on-line cyklicznie, pobierając próby na chromatograf gazowy (Thermo Scientific TRACE 1300 GC z kolumną TR-5).

Do adsorpcji par acetonu użyto około 0,5 g próbki adsorbentów B, B-Cs, B-TMA, B-HCl, B-int oraz WA, które wcześniej suszono przez 1 godzinę w temperaturze 150°C.

Gaz o odpowiednim stężeniu i o zadanej objętościowej prędkości przepływu kierowano do kolumny wypełnionej badanym adsorbentem. Stężenie acetonu w strumieniu azotu wynosiło 200 ppm. Temperatura adsorpcji wynosiła 25°C. Pro-

ces prowadzono do momentu wysycenia kolumny ( $C/C_{in} = 1$ ). Ilość zaadsorbowanego acetonu ( $q_e$ ) wyliczano przez całkowanie pola nad wykresem krzywej przebiecia  $C = f(t)$ , ( $C_{in}$ ,  $C$  - stężenie odpowiednio na wlocie i wylocie kolumny).



Rys. 1. Schemat aparatury do badań adsorpcji LZO: 1 – butla, 2 - zawór regulujący przepływ; 3 - kolumna adsorpcyjna, 4 - przepływomierz

Fig. 1. Apparatus schema for experimental studies of Volatile Organic Compounds (VOC) adsorption: 1 - bottle, 2 - flow control valve, 3 - adsorption column, 4 - flowmeter

Izotermę adsorpcji acetonu na B-TMA wyznaczono metodą grawimetryczną (IGA-002 Hiden Isochema, Wielka Brytania). Próbkę materiału odgazowano „in situ” w próżni rzędu  $10^{-6}$  Pa przez okres 8 godzin. Pomiar izoterm adsorpcji wykonano w temperaturze  $30^{\circ}\text{C}$  [10].

## 2. Omówienie wyników

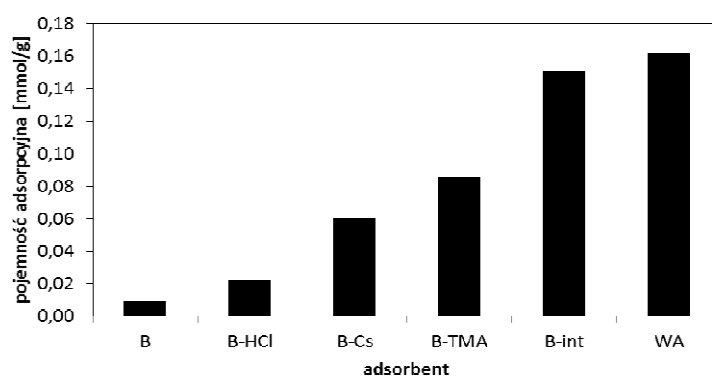
Wartości wyznaczonych równowagowych stężeń acetonu w fazie stałej ( $q_e$ ) dla stężenia wlotowego ( $C_{in}$ ) równego 200 ppm porównano na rysunku 2. Jak widać, materiał niemodyfikowany (B) ma znacznie mniejszą pojemność adsorpcyjną względem acetonu niż materiały modyfikowane. Wyznaczony szereg efektywności adsorpcji acetonu jest następujący: B-int > B-TMA > B-Cs > B-HCl > B.

Najmniejszy wzrost efektywności adsorpcji acetonu (2-krotny) uzyskano dla materiału poddanego dealuminacji kwasowej. Proces ten przebiega w dwóch etapach. Pierwszym etapem jest wymiana kationów wymiennych na jony  $\text{H}^+$ , a następnie ze struktury ługowane są jony metali ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ). Efektem modyfikacji jest mikroporowata krzemionka o powierzchni  $300\div 600\text{ m}^2/\text{g}$  o bardzo niskiej wartości CEC [11]. Zwiększenie pojemności adsorpcyjnej spowodowane było zwiększeniem porowatości materiału, czyli powierzchni właściwej.

Większy wzrost (7-krotny) efektywności adsorpcji acetonu uzyskano dla materiału modyfikowanego jonami  $\text{Cs}^+$ . Kationy  $\text{Cs}^+$  posiadają niską energię hydratacji i duży promień jonowy, przez co zmniejsza się zawartość wody w przestrzeni międzypakietowej i następuje odsłonięcie bardziej hydrofobowej powierzchni siloksanowej poprzez zmniejszenie otoczki hydratacyjnej kationu. Na rysunku 3 zauwa-

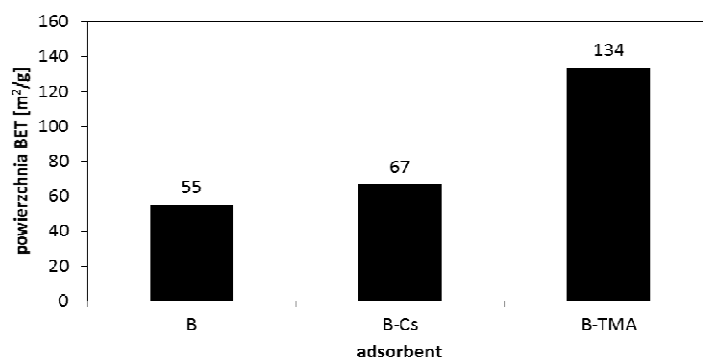
żyć można, że podczas wymiany jonowej na kationy  $\text{Cs}^+$  wartość powierzchni właściwej nie zmienia się w sposób znaczący.

Dla materiału modyfikowanego jonami  $\text{TMA}^+$  uzyskano 9-krotny wzrost efektywności adsorpcji acetonu. Zaadsorbowane w przestrzeni międzypakietowej kationy  $\text{TMA}^+$  powodują rozsuniecie warstw minerału, ułatwiając dostęp adsorbowanym cząsteczkom do powierzchni wewnętrznej. Skutkiem tego procesu jest wzrost powierzchni właściwej (rys. 3). Ponieważ wprowadzone kationy posiadają mniejszą otoczkę hydratacyjną niż kationy występujące w surowym mineralu, po wymianie jonowej zmniejsza się ilość cząsteczek wody, które utrudniały adsorpcję acetonu.



Rys. 2. Porównanie efektywności adsorpcji badanych adsorbentów

Fig. 2. Adsorption efficiency comparison of examined adsorbents



Rys. 3. Porównanie powierzchni właściwej badanych adsorbentów

Fig. 3. Surface area comparison of examined adsorbents

Największą skuteczność we wzroście efektywności adsorpcji acetonu uzyskano dla adsorbentu interkalowanego. Podczas kontaktowania materiału z surfaktantem pakiety materiału ilastego ulegają rozsunieniu, zwiększając tym samym właściwości adsorpcyjne materiału. Dodatek krzemianu oraz surfaktantu pomocniczego skutkuje utrwaleniem struktury powstałej w trakcie pierwszego etapu modyfikacji.

Kalcynacja powoduje usunięcie surfaktantu głównego i pomocniczego, a w konsekwencji wytworzenie struktury porowatej, dzięki czemu materiał interkalowany posiada więcej mikroporów i mezoporów oraz charakteryzuje się większą powierzchnią właściwą w porównaniu z materiałem surowym.

Jak łatwo zauważyć na rysunku 2, stosując różne metody modyfikacji, nie udało się uzyskać pojemności adsorpcyjnej większej od WA. Jednak odpowiednio dobrana metoda modyfikacji bentonitu pozwoliła na otrzymanie adsorbentu charakteryzującego się stosunkowo wysoką pojemnością adsorpcyjną względem par acetonu.

Wielkość pojemności adsorpcyjnej zależy w dużej mierze od powierzchni właściwej ( $A_{BET}$ ) adsorbentu. Różnica w wartości  $A_{BET}$  WA i B-TMA jest 10-krotna, natomiast różnica w efektywności adsorpcji zaledwie 2-krotna. Zatem o adsorpcji acetonu na modyfikowanym bentonicie decyduje nie tylko wielkość  $A_{BET}$ , ale także charakter chemiczny adsorbentu.

### 3. Obliczenia modelowe

Dla adsorbentu B-TMA wyznaczono izotermę adsorpcji w temperaturze 30°C dla zakresu prężności par acetonu od 0 do 0,5 P/P<sub>0</sub>. Uzyskane stężenia równowagowe acetonu w fazie stałej ( $q_e$ ) i w fazie gazowej (P/P<sub>0</sub>) wykorzystano do modelowania równowagi adsorpcji.

Wyznaczona izoterma stanowi typ I według klasyfikacji BDDT [12]. Do modelowania zastosowano równania empiryczne dwu-, trój- i czteroparametrowe zamieszczone w tabeli 3.

Tabela 3. Równania wykorzystane do modelowania równowagi

Table 3. Equations used in process equilibrium modelling

Model	Równanie
Langmuir	$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n_F}}$
Redlich-Peterson	$q_e = \frac{q_m K_R C_e}{1 + K_R C_e^{n_R}}$
Langmuir- Freundlich	$q_e = \frac{q_m (K_{LF} C_e)^{n_{LF}}}{1 + (K_{LF} C_e)^{n_{LF}}}$
Dubinin-Radushkevich	$\lg q_e = \lg q_m - n_D \lg^2 (K_D C_e)$
Marczewski-Jaroniec	$q_e = \frac{q_m (K_M C_e)^{m_M}}{1 + (K_M C_e)^{m_M}}$

gdzie: K - stała równowagi,  $q_m$  - maksymalna pojemność adsorpcyjna, mmol/g,  $q_e$  - stężenie równowagowe w fazie stałej, mmol/g,  $C_e = P/P_0$  - stężenie równowagowe w fazie gazowej, Pa/Pa, n, m - współczynniki korekcyjne

Estymacje parametrów równań przeprowadzono metodą nieliniowej regresji z wykorzystaniem algorytmu Levenberga-Marquardta. Do oceny jakości dopasowania użyto następujących testów:

Test Fishera (TF):

$$TF = \frac{(n-1) \sum_{i=1}^n \left( q_{e,i} - \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n q_{e,i} \right)^2}{(n-1) \sum_{i=1}^n (q_{e,i} - q_{e,obl})^2} \quad (1)$$

Błąd średni (ME):

$$ME(\%) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{q_{obl,i} \cdot 100}{q_{e,i}} - 100 \right| \quad (2)$$

Aproksymacja odchylenia standardowego ( $\sigma$ ):

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (q_{e,i} - q_{e,obl})^2}{n-1}} \quad (3)$$

gdzie:  $q_{e,i}$  - wyznaczona wartość stężenia równowagowego,  $q_{obl,i}$  - obliczona wartość stężenia równowagowego,  $n$  - liczba punktów,  $l$  - liczba estymowanych parametrów.

Wyznaczone wartości parametrów równań wraz z testami statystycznymi zamieszczono w tabeli 4.

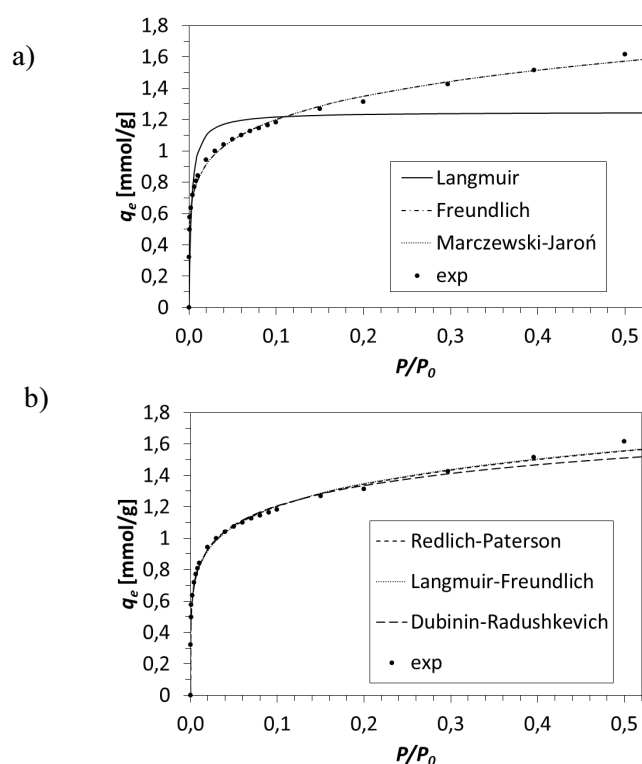
Tabela 4. Wartości testów statystycznych i parametrów modeli; wartość eksperymentalna  $q_{m,exp} = 1,62$  mmol/g

Table 4. Values of statistical functions and model parameters; experimental value  $q_{m,exp} = 1.62$  mmol/g

Model	Parametry				Funkcje statystyczne		
	K	$q_m$ mmol/g	n	m	TF	ME	$\sigma$
Langmuir	373,23	1,2490	-	-	3,653	17,44	0,1742
Freundlich	1,7675	-	5,9575	-	135,8	2,830	0,0286
Redlich-Peterson	5444,0	1,7371	0,8413	-	288,9	1,865	0,0220
Langmuir-Freundlich	0,00073	8,5824	0,1902	-	131,7	2,875	0,0290
Dubinin-Radushkevich	0,00015	2,7854	0,0156	-	90,82	3,006	0,0349
Marczewski-Jaroniec	0,02953	3,1926	5,3602	0,1679	122,2	2,830	0,0301



Analiza danych zamieszczonych w tabeli 4 wskazuje, że wyznaczone wartości parametrów dla różnych modeli znacząco różnią się od siebie. Porównując dane eksperymentalne adsorpcji acetonu z krzywymi modelowymi (rys. 4), można zauważyć, że najgorsze dopasowanie uzyskano dla modelu Langmuira. Pozostałe krzywe modelowe mają bardzo zbliżony przebieg. Najlepsze dopasowanie dla modelu Redlicha-Petersona potwierdzają wartości testów statystycznych. Również dla tego modelu otrzymano najlepsze przybliżenie wartości maksymalnej pojemności adsorpcyjnej wyznaczonej eksperymentalnie ( $q_{m,exp}$ ). Wartość parametru  $n \neq 1$  sugeruje heterogeniczność powierzchni adsorbentu B-TMA i/lub adsorpcję wielowarstwową.



Rys. 4. Modelowanie równowagi adsorpcji acetonu na B-TMA: a) równania dwu- i czteroparametrowe, b) równania trójparametrowe

Fig. 4. Equilibrium models of acetone adsorption onto B-TMA: a) two- and four-parametric equations, b) three-parametric equations

## Podsumowanie

Chemiczna modyfikacja bentonitu powoduje wzrost powierzchni właściwej, czego skutkiem jest większa efektywność adsorpcji par acetonu. Efektywność adsorpcji acetonu na badanych adsorbentach malała w następującej kolejności:



Największa efektywność adsorpcji uzyskana dla materiału interkalowanego jest wynikiem powiększenia przestrzeni międzypakietowej pod wpływem kationów organicznych (HDTMA<sup>+</sup>). O efektywności adsorpcji decyduje nie tylko wielkość powierzchni adsorpcyjnej, ale również powinowactwo adsorbentu do adsorbentu.

Wyniki przeprowadzonych obliczeń modelowych wskazują, że najlepszy opis równowagi adsorpcji par acetonu na bentonicie modyfikowanym jonami TMA<sup>+</sup> uzyskano dla modelu Redlicha-Petersona. Również dla tego modelu otrzymano najlepsze przybliżenie wartości maksymalnej pojemności adsorpcyjnej wyznaczonej eksperymentalnie ( $q_{m,exp}$ ). Wartość parametru  $n \neq 1$  sugeruje heterogeniczność powierzchni adsorbentu B-TMA i/lub adsorpcję wielowarstwową.

### Podziękowania

*Badania do niniejszej pracy wykonano w ramach projektu współfinansowanego przez UE nr UDA-POIG.01.04.00-18-009/11-00 „Innowacyjna Gospodarka”.*

### Literatura

- [1] Parlament Europejski i Rada Unii Europejskiej. Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady w sprawie emisji przemysłowych (zintegrowane zapobieganie zanieczyszczeniom i ich kontrola) z dnia 24 listopada 2010.
- [2] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 22 kwietnia 2011 r. w sprawie standardów emisyjnych z instalacji.
- [3] Odom I.E., Smectite clay minerals: Properties and uses, Philos. T. Roy. Soc. A. 1984, 311, 1517, 391-409.
- [4] Ayodele O.B., Hameed B.H., Synthesis of copper pillared bentonite ferrioxalate catalyst for degradation of 4-nitrophenol in visible light assisted Fenton proces, J. Ind. Eng. Chem. 2013, 19, 3, 966-974.
- [5] Elkhalfah A.E.I., Maitra S., Bustam M.A., Murugesan T., Effects of exchanged ammonium cations on structure characteristics and CO<sub>2</sub> adsorption capacities of bentonite clay, App. Clay Sci. 2013, 83-84, 391-398.
- [6] Bergaya F., Theng B.K.G., Lagaly G., Handbook of Clay Science: Cation and Anion Exchange, Elsevier Ltd., London 2006.
- [7] Derkowski A., Franus W., Beran E., Czimerová A., Properties and potential applications of zeolitic materials produced from fly ash using simple method of synthesis, Powder Technol., 2006, 166, 1, 47-54.
- [8] Qu F., Zhu L., Yang K. Adsorption behaviors of volatile organic compounds (VOCs) on porous clay heterostructures (PCH), J. Hazard. Mater. 2009, 170, 7-12.
- [9] Nunes C.D., Pires J., Carvalho A.P., Jose Calhorda M., Ferreira P., Synthesis and characterisation of organo-silica hydrophobic clay heterostructures for volatile organic compounds removal, Micropor. Mesopor. Mat. 2008, 111, 612-619.
- [10] Nastaj J., Aleksandrak T., Adsorption isotherms of water, propan-2-ol, and methylbenzene vapors on grade 03 silica gel, sorbonorit 4 activated carbon, and HiSiv 3000 zeolite, J. Chem. Eng. Data 2013, 58, 9, 2629-2641.

- [11] Temuujin J., Okada K., MacKenzie K.J.D., Preparation of porous silica from vermiculite by selective leaching, *Appl. Clay. Sci.* 2003, 22, 4, 187-195.
- [12] Brunauer S., *The Adsorption of Gases and Vapours*, Princeton University, Princeton 1945.

### Acetone Adsorption onto Clay Minerals

The aim of the present work was to compare adsorption of acetone vapors on activated carbon and natural adsorbents based on bentonite. Natural bentonite was chemically modified by acidic dealumination using HCl, by cationic exchange with cesium chloride (CsCl) and tetramethylammonium bromide (TMA-Br) salts and by intercalation. There were determined basic physical and chemical properties of the adsorbents and the investigation for acetone adsorption capacity was carried out. For comparative purposes, also active carbon (AC) was tested. The research was realized in a self-made system consisting of a bottle with acetone-nitrogen mixture with given concentration, fixed-bed column with tested adsorbent, flowmeter and concentration analyzer. Concentrations on column inlet and outlet were monitored on-line using gas chromatography technique. The tests were implemented on 0.5 g samples of active carbon, natural bentonite (B) and four modified bentonites: one treated with hydrochloric acid (B-HCl), two modified with Cs<sup>+</sup> and TMA<sup>+</sup> cations (B-Cs, B-TMA) and one intercalated. Samples were previously dried at 150°C for one hour. The tests were performed for atmospheric pressure, ambient temperature and inlet acetone concentration of 200 ppm. The amounts adsorbed by examined materials were calculated with integral method on the basis of obtained breakthrough curve. Non-modified bentonite (B) had lower acetone adsorption capacity than modified ones. The determined acetone adsorption capacity followed the order: B-int > B-TMA > B-Cs > B-HCl > B. Using specific method of chemical modification, the acetone adsorption capacity level compared to AC was reached. Surface area ( $A_{BET}$ ) of AC was 10-times greater than  $A_{BET}$  of B-TMA, but in comparison with B-TMA the adsorption capacity of AC was only doubled. Therefore,  $A_{BET}$  should not be the only factor determining acetone adsorption onto modified bentonite, but also chemical character of the adsorbent surface ought to be taken into consideration. The isotherm for B-TMA was examined in the temperature of 30°C for vapor pressure range of 0 to 0.5 P/P<sub>0</sub>. In order to perform modeling of adsorption equilibrium, there were used obtained equilibrium concentrations of acetone in solid and gaseous state. Two-, three- and four-parametric empirical equilibrium models were applied. The non-linear curve fitting was carried out using the Levenberg-Marquardt algorithm. The relationship between two variables (experimental and theoretically predicted) was assessed by the Fisher test, the mean error and the approximation of standard deviation. The best criteria value of statistical tests proved that the best approximation of experimental data was obtained for the Redlich-Peterson model. Moreover, this model reflected the best approximation of experimentally obtained maximum adsorption capacity value ( $q_{m,exp}$ ). The value of parameter  $n$  ( $n \neq 1$ ) implied heterogeneity of the B-TMA adsorbent surface and/or multilayer adsorption.

**Keywords:** adsorption, acetone, bentonite, chemical modification, intercalation