

Krzysztof KUŚMIEREK<sup>1</sup>, Andrzej ŚWIĄTKOWSKI<sup>1</sup>, Władysław KAMIŃSKI<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Wojskowa Akademia Techniczna, Instytut Chemii  
ul. gen. S. Kaliskiego 2, 00-908 Warszawa  
e-mail: krzysztof.kusmieriek@wat.edu.pl; a.swiatkowski@wp.pl

<sup>2</sup> Politechnika Łódzka, Katedra Termodynamiki Procesowej  
ul. Wólczańska 213, 90-924 Łódź  
e-mail: wladyslaw.kaminski@p.lodz.pl

## Adsorpcja 4-chlorofenolu z roztworów wodnych na mieszanych adsorbentach: węgiel aktywny - nanorurki węglowe

Celem pracy było zbadanie kinetyki adsorpcji oraz adsorpcji równowagowej 4-chlorofenolu (4-CP) z wody na węglu aktywnym (AC) i nanorurkach węglowych (CNT) oraz na ich mieszaninach o różnym składzie (25/75, 50/50 i 75/25% mas.). Kinetyka adsorpcji przebiegała zgodnie z modelem pseudo 2. rzędu, równowaga adsorpcyjna ustalała się po około 30 minutach w przypadku nanorurek i po około 4 godzinach w przypadku węgla aktywnego. Szybkość adsorpcji 4-CP zwiększała się wraz ze wzrostem ilości nanorurek w mieszaninie adsorbentu, wartość  $k_2$  wzrastała z 0,030 g/mmol·min dla AC do 0,709 g/mmol·min dla CNT. Adsorpcja w warunkach równowagowych została opisana za pomocą równań Freundlicha i Langmuira - adsorpcja 4-CP z wody zachodziła zgodnie z modelem Langmuira. Wzrost udziału węgla aktywnego w mieszaninie adsorbentu zwiększał jej zdolność do usuwania 4-CP z roztworu. Wartość maksymalnej pojemności adsorpcyjnej  $q_m$  wzrosła z 0,296 mmol/g dla CNT do 2,037 mmol/g dla AC.

**Słowa kluczowe:** 4-chlorofenol, adsorpcja, węgiel aktywny, nanorurki węglowe

### Wstęp

Adsorpcja zanieczyszczeń organicznych na powierzchni ciała stałego jest jednym z najefektywniejszych i najczęściej stosowanych sposobów oczyszczania wody. Metody adsorpcyjne, poza tym, że są skuteczne, są również stosunkowo tanie, łatwe w zastosowaniu na szeroką skalę, a ponadto nie generują dodatkowych zanieczyszczeń i ścieków [1]. Zdecydowanie najczęściej stosowanymi adsorbentami w oczyszczaniu wody są węgle aktywne (AC), co wynika głównie z ich dużej powierzchni właściwej rzędu 1000 m<sup>2</sup>/g i więcej. Proces adsorpcji zależy od właściwości fizykochemicznych węgla aktywnego (jego powierzchni właściwej, rozkładu objętości porów wg rozmiarów, obecności grup funkcyjnych na powierzchni) oraz właściwości samego adsorbentu (masy cząsteczkowej, polarności, rozpuszczalności, budowy strukturalnej) [1, 2]. W przypadku adsorpcji z wody istotne znaczenie mają również właściwości fazy ciekłej, takie jak: pH, siła jonowa czy też temperatura [2]. Znajomość wpływu tych wszystkich parametrów pozwala na dobranie optymalnego

adsorbentu w stosunku do konkretnego adsorbentu, co z reguły wiąże się ze znaczącym zwiększeniem efektywności całego procesu oczyszczania.

W pracy jako modelowy związek organiczny został wybrany 4-chlorofenol (4-CP), który, podobnie jak i pozostałe chlorofenole, należy do toksycznych zanieczyszczeń dość często spotykanych w wodzie, m.in. w wodzie pitnej przeznaczonej dla Łodzi, Poznania, Wrocławia i Warszawy [3]. Adsorpcja 4-chlorofenolu na węglu aktywnym jest stosunkowo dobrze opisana w literaturze [4-16]. Autorzy zbadali adsorpcję na różnych węglach aktywnych o zróżnicowanych właściwościach fizykochemicznych, m.in. strukturze porowatej czy chemii powierzchni. Zbadano również wpływ pH [14], siły jonowej roztworu [15] czy też sposobu i szybkości mieszania [5, 16] na adsorpcję 4-CP na węglu aktywnym. W ostatnich latach zainteresowaniem zaczęły cieszyć się również inne materiały węglowe, jak włókna [17], sadze [13] czy przede wszystkim nanorurki (CNT) [10, 12, 15, 18-21]. Te ostatnie charakteryzują się unikalnymi właściwościami adsorpcyjnymi w stosunku do związków organicznych, w tym chlorofenoli. Ich pojemność adsorpcyjna w porównaniu do węgla aktywnych jest mniejsza, co wynika ze znacznie mniejszej powierzchni właściwej, jednak charakteryzują się one o wiele lepszymi właściwościami kinetycznymi. Równowaga adsorpcyjna 4-chlorofenolu na powierzchni nanorurek węglowych ustala się bardzo szybko, bo już po około 15-30 minutach [15, 18]. W przypadku węgla aktywnych proces ten jest znacznie dłuższy i w zależności od właściwości węgla (np. granulacji) trwa do kilku godzin [5, 11]. Porównanie właściwości adsorpcyjnych węgla aktywnego i nanorurek węglowych w stosunku do chlorofenoli było już przedmiotem kilku prac badawczych, jednak według naszej wiedzy adsorpcja na mieszanych adsorbentach: węgiel aktywny - - nanorurki (o różnej proporcji jednego materiału do drugiego) nie była do tej pory brana pod uwagę. Mieszane adsorbenty, np. mieszaniny węgla aktywnych o różnym charakterze powierzchni, zostały zastosowane m.in. do oczyszczania oleju posmażalniczego [22]. Zastosowanie mieszaniny AC-CNT wydaje się jeszcze bardziej interesujące z uwagi na odmienne właściwości obydwu materiałów. Adsorpcja na mieszanym adsorbencie pozwoliłaby połączyć najlepsze cechy węgla aktywnego (dużą pojemność adsorpcyjną) i nanorurek węglowych (dużą szybkość adsorpcji). Dobierając odpowiednie proporcje obydwu materiałów, możliwe byłoby sterowanie właściwościami takiego mieszanego adsorbentu - w zależności od aktualnych potrzeb i warunków zwiększanie jego pojemności adsorpcyjnej (przez zwiększenie udziału węgla aktywnego) lub też zwiększanie szybkości usuwania adsorbentu z roztworu (przez zwiększenie udziału nanorurek w mieszaninie). W prezentowanej pracy zbadano kinetykę adsorpcji oraz adsorpcję równowagową 4-chlorofenolu na węglu aktywnym i nanorurkach węglowych oraz na ich mieszaninach o różnym składzie (25/75, 50/50 i 75/25% mas.).

## 1. Materiały i metodyka badań

Wzorec 4-chlorofenolu pochodził z firmy Sigma-Aldrich (USA), natomiast pozostałe wykorzystywane odczynniki zakupiono w firmie Avantor Performance

Materials (Polska). Jako adsorbenty wykorzystano pylisty węgiel aktywny L2S Ceca (Francja) i wielościennie nanorurki węglowe o niemodyfikowanej powierzchni (Chengdu Organic Chemical Co. Ltd., Chiny). Powierzchnia właściwa węgla aktywnego ( $S_{\text{BET}}$ ) wyznaczona na podstawie niskotemperaturowej izotermy adsorpcji azotu wynosiła  $935 \text{ m}^2/\text{g}$ , objętość mikroporów  $V_{\text{mi}} = 0,25 \text{ cm}^3/\text{g}$ , natomiast objętość mezoporów  $V_{\text{me}} = 0,22 \text{ cm}^3/\text{g}$  [10, 13]. Powierzchnia właściwa nanorurek węglowych wynosiła  $181 \text{ m}^2/\text{g}$ , natomiast całkowita objętość porów ( $V_t$ )  $0,703 \text{ cm}^3/\text{g}$  [10, 19]. Przed użyciem obydwu adsorbentów zostały wysuszone do stałej masy w suszarce próżniowej w temperaturze  $130^\circ\text{C}$ .

Wszystkie eksperymenty adsorpcyjne prowadzono w kolbach Erlenmeyera, zawierających po  $0,04 \text{ dm}^3$  roztworów 4-CP o odpowiednim stężeniu i  $0,02 \text{ g}$  adsorbentu - 100% CNT, 100% AC lub też ich mieszaniny o różnym składzie (25/75, 50/50 i 75/25%). Roztwory wytrząsano na wytrząsarce laboratoryjnej ze stałą prędkością  $200 \text{ obr}/\text{min}$  w temperaturze  $25^\circ\text{C}$ . Stężenia 4-CP w roztworach oznaczano za pomocą wysokosprawnej chromatografii cieczowej z detekcją w nadfiolecie (Shimadzu 2010, Japonia), stosując opisane wcześniej warunki chromatograficzne [15].

Kinetykę adsorpcji 4-chlorofenolu zbadano dla jego stężenia początkowego w roztworze równego  $1,0 \text{ mmol}/\text{dm}^3$ . Ilość 4-CP, która uległa zaadsorbowaniu w czasie  $t$ , została obliczona z zależności:

$$q_t = V \frac{C_0 - C_t}{m} \quad (1)$$

gdzie:  $C_0$  - stężenie początkowe,  $\text{mmol}/\text{dm}^3$ ,  $C_t$  - stężenie po czasie  $t$ ,  $\text{mmol}/\text{dm}^3$ ,  $V$  - objętość roztworu,  $\text{dm}^3$ ,  $m$  - masa adsorbentu, g.

Adsorpcję w warunkach równowagowych (izotermy adsorpcji) zbadano dla kilku stężeń początkowych adsorbentu ( $0,25 \div 2,0 \text{ mmol}/\text{dm}^3$ ). Roztwory zawierające po  $0,02 \text{ g}$  adsorbentu wytrząsano przez 6 godzin i następnie analizowano chromatograficznie. Na podstawie oznaczonych stężeń 4-CP w roztworach obliczono ilość adsorbentu, jaka uległa adsorpcji na powierzchni adsorbentu  $q_e$ ,  $\text{mmol}/\text{g}$ :

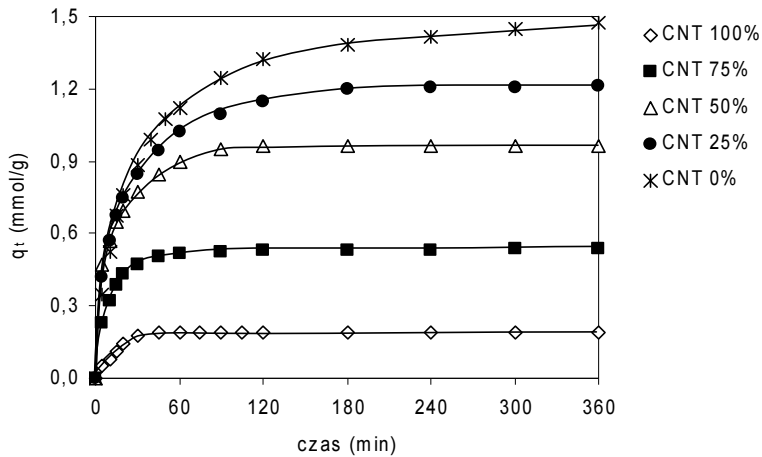
$$q_e = V \frac{C_0 - C_e}{m} \quad (2)$$

gdzie:  $C_0$  - stężenie początkowe,  $\text{mmol}/\text{dm}^3$ ,  $C_e$  - stężenie równowagowe,  $\text{mmol}/\text{dm}^3$ ,  $V$  - objętość roztworu,  $\text{dm}^3$ ,  $m$  - masa adsorbentu, g.

## 2. Wyniki i dyskusja

Kinetyka adsorpcji 4-chlorofenolu na nanorurkach, węgla aktywnym oraz ich mieszaninach została przedstawiona na rysunku 1. Równowaga adsorpcyjna ustalała się po około 30 minutach w przypadku nanorurek i po około 4 godzinach w przypadku węgla aktywnego. Wzrost procentowego udziału węgla aktywnego w adsor-

bencie powodował sukcesywne spowolnienie procesu adsorpcji. Równocześnie jednak można było zaobserwować polepszenie pojemności adsorpcyjnej adsorbentu. Po sześciu godzinach na poszczególnych adsorbentach zawierających: 100% CNT, 75% CNT, 50% CNT, 25% CNT i 0% CNT („czysty” węgiel aktywny) zaadsorbowało się odpowiednio: 5,1%, 18,6%, 35,8%, 45,5% i 56,1% 4-CP.



Rys. 1. Kinetyka adsorpcji 4-chlorofenolu na węglu aktywnym, nanorurkach węglowych i mieszanych adsorbentach CNT-AC

Fig. 1. Adsorption kinetics of 4-chlorophenol on activated carbon, carbon nanotubes and mixed CNT-AC adsorbents

W celu pełniejszej interpretacji uzyskanych wyników badań do opisu kinetyki adsorpcji 4-CP zastosowano równania kinetyczne pseudo 1. [23] i pseudo 2. rzędu [24]. Równanie kinetyczne pseudo 1. rzędu [23] jest wyrażone wzorem:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (3)$$

który po scałkowaniu przybiera prostoliniową postać:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (4)$$

Stałe szybkości adsorpcji wg modelu pseudo 1. rzędu  $k_1$  (1/min) obliczono, wykorzystując współczynnik kierunkowy prostoliniowej zależności  $\log(q_e - q_t)$  od czasu. Równanie kinetyczne pseudo 2. rzędu:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (5)$$

po przekształceniu do prostoliniowej postaci jest wyrażone wzorem:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (6)$$

Wartości  $k_2$  (g/mmol·min) zostały obliczone na podstawie zależności  $t/q_t = f(t)$ . Wszystkie obliczone parametry kinetyczne - stałe szybkości pseudo 1. i pseudo 2. rzędu oraz uzyskane współczynniki korelacji  $R^2$  zostały przedstawione w tabeli 1.

Tabela 1. Stałe szybkości równań pseudo 1. i pseudo 2. rzędu opisujące adsorpcję 4-chlorofenolu na węglu aktywnym, nanorurkach węglowych i ich mieszaninach

Table 1. Pseudo first- and pseudo second-order rate constants for adsorption of 4-chlorophenol on activated carbon, carbon nanotubes and their mixtures

Zawartość CNT	$q_e$ (exp)	pseudo 1. rzędu		pseudo 2. rzędu	
		$k_1$	$R^2$	$k_2$	$R^2$
%	mmol/g	1/min		mmol/g·min	
100	0,192	0,028	0,845	0,709	0,998
75	0,536	0,026	0,883	0,372	0,999
50	0,966	0,025	0,947	0,155	0,999
25	1,209	0,021	0,992	0,062	0,999
0	1,472	0,019	0,846	0,030	0,999

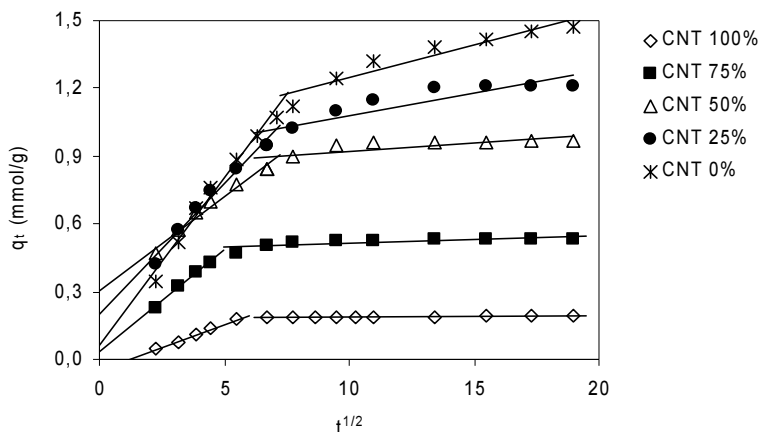
Zdecydowanie wyższe wartości współczynników korelacji ( $R^2 > 0,99$ ) uzyskano dla równania pseudo 2. rzędu. Adsorpcja 4-CP zarówno na nanorurkach, węgla aktywnym, jak i ich mieszaninach przebiegała zgodnie z modelem kinetycznym pseudo 2. rzędu. Obliczone wartości stałych szybkości adsorpcji  $k_2$  potwierdziły przedstawione na rysunku 1 zależności. Szybkość adsorpcji 4-CP zmniejszała się wraz z coraz to większym udziałem węgla aktywnego w mieszaninie adsorbentu. Wartość  $k_2$  wyznaczona dla CNT zmniejszyła się ponad dwudziestokrotnie z 0,709 do 0,030 g/mmol·min dla AC. Równocześnie wraz ze spadkiem szybkości adsorpcji wzrastała jej skuteczność. Wyznaczona eksperymentalnie wartość  $q_e$  wzrosła z 0,192 mmol/g dla CNT do 1,472 mmol/g dla węgla aktywnego.

W celu zbadania mechanizmu adsorpcji 4-CP na rozpatrywanych adsorbentach zastosowano model dyfuzji wewnątrzcząstkowej Webera-Morrisa [25]:

$$q_t = k_i t^{1/2} + C_i \quad (7)$$

gdzie  $k_i$  jest stałą szybkości dyfuzji wewnątrzcząstkowej, mmol/g·min<sup>-1/2</sup>, natomiast  $C_i$  odpowiada grubości warstwy granicznej.

Kinetyka dyfuzji wewnątrzcząstkowej dla adsorpcji 4-chlorofenolu na nanorurkach, węgla aktywnym i ich mieszaninach została przedstawiona na rysunku 2 w postaci zależności  $q_t = f(t^{1/2})$ . Obliczone parametry kinetyczne modelu Webera-Morrisa podano w tabeli 2.



Rys. 2. Kinetyka dyfuzji wewnątrzcząstkowej dla adsorpcji 4-chlorofenolu z roztworów wodnych

Fig. 2. Intraparticle diffusion kinetics for adsorption of 4-chlorophenol from aqueous solutions

Tabela 2. Parametry kinetyczne opisujące dyfuzję wewnątrzcząstkową dla adsorpcji 4-chlorofenolu na węglu aktywnym, nanorurkach węglowych i mieszanych adsorbentach CNT-AC

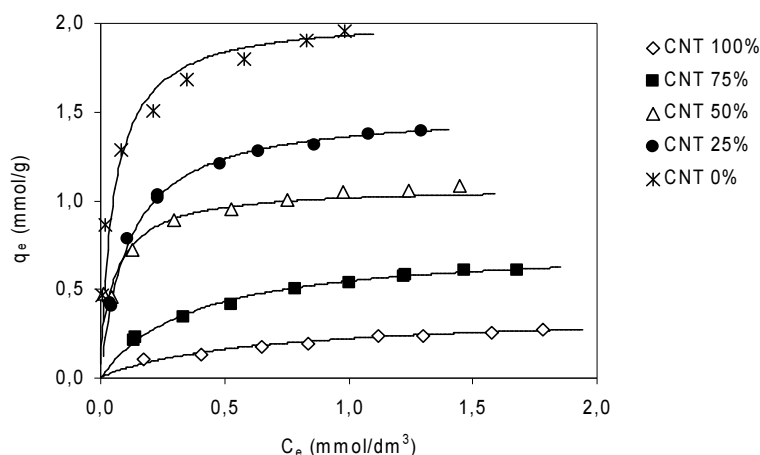
Table 2. The intraparticle diffusion kinetic parameters for adsorption of 4-chlorophenol on activated carbon, carbon nanotubes and mixed CNT-AC adsorbents

Zawartość CNT	$k_{i1}$	$R^2$	$k_{i2}$	$R^2$
%	$\text{mmol/g} \cdot \text{min}^{-1/2}$		$\text{mmol/g} \cdot \text{min}^{-1/2}$	
100	0,0405	0,991	0,0002	0,890
75	0,0735	0,996	0,0035	0,809
50	0,0902	0,984	0,0075	0,789
25	0,1314	0,988	0,0199	0,809
0	0,1480	0,984	0,0286	0,905

Przedstawiona na rysunku 2 zależność pozwala na identyfikację mechanizmu adsorpcji. Jeżeli adsorpcja zachodziłaby wyłącznie za sprawą dyfuzji wewnątrzcząstkowej, wtedy zależność  $q_t = f(t^{1/2})$  byłaby prostoliniowa w całym zakresie, ponadto krzywa przechodziłaby przez początek układu współrzędnych. Brak linowości (linia łamana na wykresie) wskazuje z kolei na fakt, że w procesie adsorpcji bierze udział kilka procesów, a nie tylko dyfuzja wewnątrzcząstkowa. Pierwszy, stromy odcinek odpowiada adsorpcji na powierzchni zewnętrznej ziarna adsorbentu lub etapowi natychmiastowej adsorpcji. Drugi odcinek odpowiada etapowi stopniowej, łagodnej adsorpcji, gdzie dyfuzja wewnątrzcząstkowa jest etapem kontrolującym szybkość całego procesu adsorpcji. Jak pokazano na rysunku 2, żadna z krzywych nie przechodziła przez początek układu współrzędnych, co sugeruje, że dyfuzja wewnątrzcząstkowa nie jest jedynym etapem limitującym proces adsorpcji 4-CP z wody. Dodatkowo zależności  $q_t$  od  $t^{1/2}$  w całym rozpatrywanym

zakresie czasu nie były prostoliniowe, wskazując jasno, że szybkość adsorpcji zależy nie tylko od dyfuzji wewnątrzcząstkowej.

Adsorpcja 4-CP na nanorurkach, węgla aktywnym i mieszanych adsorbentach w warunkach równowagowych została przedstawiona na rysunku 3.



Rys. 3. Izotermy adsorpcji 4-chlorofenolu na węglu aktywnym, nanorurkach węglowych i mieszanych adsorbentach CNT-AC

Fig. 3. Adsorption isotherms of 4-chlorophenol on activated carbon, carbon nanotubes and mixed CNT-AC adsorbents

Do opisu i interpretacji uzyskanych izoterm zastosowano dwa najczęściej wykorzystywane modele - równania Freundlicha [26] i Langmuira [27]. Równanie izoterm Freundlicha:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (8)$$

po zlogarytmowaniu przybiera prostoliniową formę:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (9)$$

gdzie:  $K_F$  - stała równania Freundlicha  $(\text{mmol/g}) \cdot (\text{dm}^3/\text{mmol})^{1/n}$ ,  $n$  - wykładnik równania Freundlicha. Zarówno  $K_F$ , jak i  $n$  obliczono na podstawie współczynników kierunkowych i współczynników przesunięcia prostych wyznaczonych dla zależności  $\ln q_e$  od  $\ln C_e$  (tab. 3).

Równanie izoterm Langmuira:

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (10)$$

po przekształceniu do prostoliniowej postaci jest wyrażone wzorem:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{q_m b} \quad (11)$$

gdzie:  $q_m$  - maksymalna pojemność adsorpcyjna na powierzchni adsorbentu, mmol/g,  $b$  - stała równania Langmuira,  $\text{dm}^3/\text{mmol}$ .

Wartości  $q_m$  i  $b$  zostały wyznaczone na podstawie liniowych zależności  $C_e/q_e$  od  $C_e$  i przedstawiono je w tabeli 3.

Tabela 3. Parametry równań Freundlicha i Langmuira oraz współczynniki korelacji  $R^2$  opisujące adsorpcję 4-chlorofenolu na węglu aktywnym, nanorurkach węglowych i mieszanych adsorbentach CNT-AC

Table 3. The Freundlich and Langmuir isotherm equation parameters and correlation coefficients  $R^2$  for adsorption of 4-chlorophenol onto activated carbon, carbon nanotubes and mixed CNT-AC adsorbents

Zawartość CNT	Izoterma Freundlicha			Izoterma Langmuira		
	$K_F$	$1/n$	$R^2$	$q_m$	$b$	$R^2$
100	0,219	0,446	0,990	0,296	1,101	0,971
75	0,526	0,418	0,980	0,748	2,708	0,997
50	1,055	0,185	0,991	1,125	9,974	0,997
25	1,412	0,335	0,927	1,513	9,903	0,999
0	2,115	0,264	0,930	2,037	12,245	0,991

Biorąc za główny wyznacznik dopasowania izotermy teoretycznej do izotermy doświadczalnej wartość współczynnika  $R^2$ , można zauważyć, że adsorpcja 4-CP zachodziła zgodnie z modelem Langmuira. Tylko w przypadku „czystych” nanorurek węglowych (100% CNT) wyższą wartość współczynnika korelacji uzyskano dla równania Freundlicha (0,990 vs. 0,971), chociaż różnice te nie są duże. Wyznaczone parametry adsorpcyjne, zarówno  $K_F$ , jak i  $q_m$ , potwierdzają wcześniejsze obserwacje (rys. 2 i 3), że wzrost udziału węgla aktywnego w mieszaninie adsorbentu zwiększa jej zdolność (skuteczność) do usuwania 4-CP z roztworu. Obserwowana prawidłowość nie jest oczywiście żadnym zaskoczeniem i jest wynikiem o wiele większej (ponad pięciokrotnie) powierzchni węgla aktywnego w porównaniu do nanorurek węglowych. Obliczone wartości maksymalnej pojemności adsorpcyjnej  $q_m$  i stałej Freundlicha  $K_F$  dla AC są odpowiednio 7- i 10-krotnie wyższe niż te uzyskane dla CNT. Różnice między węglem aktywnym i nanorurkami są więc bardzo duże, niemniej jednak nie aż tak duże, jak ma to miejsce w przypadku kinetyki - adsorpcja 4-CP na AC zachodziła ponad 20 razy wolniej niż na CNT.

## Podsumowanie

W pracy zbadano kinetykę adsorpcji oraz adsorpcję równowagową 4-chlorofenolu z wody na węglu aktywnym i nanorurkach węglowych oraz na ich miesza-



nych adsorbentach o różnym składzie (25/75, 50/50 i 75/25%). Uzyskane wyniki pokazały, że równowaga adsorpcyjna ustalała się po około 30 minutach w przypadku nanorurek i po około 4 godzinach w przypadku węgla aktywnego. Kinetyka adsorpcji przebiegała zgodnie z modelem pseudo 2. rzędu, szybkość adsorpcji 4-CP zwiększała się wraz ze wzrostem ilości nanorurek w mieszanym adsorbencie. Niezwykle ważnym, aczkolwiek nie jedynym etapem kontrolującym szybkość całego procesu adsorpcji była dyfuzja wewnątrzcząstkowa. Badania równowagowe pokazały sukcesywny wzrost pojemności adsorpcyjnej adsorbentu wraz ze wzrostem udziału węgla aktywnego w mieszaninie. Uzyskane wyniki potwierdziły znane i opisane już wcześniej właściwości nanorurek (duża szybkość adsorpcji) i węgla aktywnego (duża pojemność adsorpcyjna), ale pokazały również zachowanie ich mieszanin o różnej proporcji CNT do AC. Zastosowanie mieszaniny AC-CNT wydaje się interesujące, gdyż pozwala połączyć unikalne właściwości adsorpcyjne obydwu materiałów. Dobór odpowiednich proporcji obydwu materiałów poprzez zwiększenie udziału CNT lub AC pozwala w zależności od potrzeb zwiększyć szybkość lub też skuteczność usuwania adsorbentu z wody.

## Podziękowania

*Praca finansowana z projektu RMN 08-971.*

## Literatura

- [1] Bansal R.C., Goyal M., Adsorpcja na węglu aktywnym, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 2009.
- [2] Moreno-Castilla C., Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials, *Carbon* 2004, 42, 83-94.
- [3] Michałowicz J., The occurrence of chlorophenols, chlorocatechols and chlorinated methoxyphenols in drinking water of the largest cities in Poland, *Polish Journal of Environmental Studies* 2005, 14, 327-333.
- [4] Jung M.W., Ahn K.H., Lee Y., Kim K.P., Rhee J.S., Park J.T., Paeng K.J., Adsorption characteristics of phenol and chlorophenols on granular activated carbons (GAC), *Microchemical Journal* 2001, 70, 123-131.
- [5] Koumanova B., Peeva-Antova P., Yaneva Z., Adsorption of 4-chlorophenol from aqueous solutions on activated carbon - kinetic study, *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy* 2005, 40(3), 213-218.
- [6] Hamdaoui O., Naffrechoux E., Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters, *Journal of Hazardous Materials* 2007, 147, 381-394.
- [7] Hameed B.H., Chin L.H., Rengaraj S., Adsorption of 4-chlorophenol onto activated carbon prepared from rattan sawdust, *Desalination* 2008, 225, 185-198.
- [8] Tseng R.L., Wu K.T., Wu F.C., Juang R.S., Kinetics studies on the adsorption of phenol, 4-chlorophenol, and 2,4-dichlorophenol from water using activated carbons, *Journal of Environmental Management* 2010, 91, 2208-2214.
- [9] Lorenc-Grabowska E., Grylewicz G., Machnikowski J., p-chlorophenol adsorption on activated carbons with basic surface properties, *Applied Surface Science* 2010, 256, 4480-4487.

- [10] Świątkowski A., Kuśmierek K., Porównanie węgla aktywnego i nanorurek węglowych jako adsorbentów do usuwania 2,4-dichlorofenolu z wody, *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 2013, 16(3), 293-301.
- [11] Kuśmierek K., Sankowska M., Świątkowski A., Kinetic and equilibrium studies of simultaneous adsorption of monochlorophenols and chlorophenoxy herbicides on activated carbon, *Desalination and Water Treatment* 2014, 52, 178-183.
- [12] Strachowski P., Bystrzejewski M., Comparative studies of sorption of phenolic compounds onto carbon-encapsulated iron nanoparticles, carbon nanotubes and activated carbon, *Colloids and Surfaces A* 2015 467, 113-123.
- [13] Kuśmierek K., Sankowska M., Skrzypczyńska K., Świątkowski A., The adsorptive properties of powdered carbon materials with a strongly differentiated porosity and their applications in electroanalysis and SPME-GC, *Journal of Colloid and Interface Science* 2015, 446, 91-97.
- [14] Kuśmierek K., Świątkowski A., Influence of pH on adsorption kinetic of monochlorophenols from aqueous solutions on granular activated carbon, *Ecological Chemistry and Engineering S* 2015, 22(1), 95-105.
- [15] Kuśmierek K., Świątkowski A., The influence of an electrolyte on the adsorption of 4-chlorophenol onto activated carbon and multi-walled carbon nanotubes, *Desalination and Water Treatment* 2015, 56, 11, 2807-2816.
- [16] Kuśmierek K., Świątkowski A., The influence of different agitation techniques on the adsorption kinetics of 4-chlorophenol on granular activated carbon, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* 2015, 116, 261-271.
- [17] Liu Q.S., Zheng T., Wang P., Jiang J.P., Li N., Adsorption isotherm, kinetic and mechanism studies of some substituted phenols on activated carbon fibers, *Chemical Engineering Journal* 2010, 157, 348-356.
- [18] Abdel Salam M., Mokhtar M., Basahel S.N., Al-Thabaiti S.A., Obaid A.Y., Removal of chlorophenol from aqueous solutions by multi-walled carbon nanotubes: Kinetic and thermodynamic studies, *Journal of Alloys and Compounds* 2010, 500, 87-92.
- [19] Toth V.A., Torocsik A., Tombacz E., Laszlo K., Competitive adsorption of phenol and 3-chlorophenol on purified MWCNTs, *Journal of Colloid and Interface Science* 2012, 387, 244-249.
- [20] Kuśmierek K., Sankowska M., Świątkowski A., Adsorpcja dichlorofenoli z roztworów wodnych na wielościennych nanorurkach węglowych, *Przemysł Chemiczny* 2013, 92(7), 1257-1260.
- [21] Kragulj M., Tričković J., Kukovec A., Jović B., Molnar J., Rončević S., Kónya Z., Dalmacija B., Adsorption of chlorinated phenols on multiwalled carbon nanotubes, *RSC Advances* 2015, 5, 24920-24929.
- [22] Chwiłkowski W., Zastosowanie mieszaniny węgla aktywnych o różnym charakterze powierzchni do oczyszczania oleju posmażalnicy, *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 2013, 16(3), 361-371.
- [23] Lagergren S., Theorie der sogenannten Adsorption gelöster Stoffe, *Vetenskapsakad Handling* 1898, 24, 1-39.
- [24] Ho Y.S., McKay G., Pseudo-second-order model for sorption processes, *Process Biochemistry* 1999, 34, 451-465.
- [25] Weber J.W., Morris J., Kinetics of adsorption on carbon from solution, *Journal of the Sanitary Engineering Division* 1963, 18, 31-42.
- [26] Freundlich H.M.F., Über die Adsorption in Lösungen, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 1906, 57, 385-470.
- [27] Langmuir I., The constitution and fundamental properties of solids and liquids, *Journal of the American Chemical Society* 1916, 38, 2221-2295.

## Adsorption of 4-chlorophenol from Aqueous Solutions on Mixed Adsorbents: Activated Carbon and Carbon Nanotubes

The adsorption process by solid adsorbents is one of the most efficient methods for the removal of organic pollutants from water. Adsorption is attractive for its relative flexibility and simplicity of design, ease of operation and regeneration as well as no or low generation of toxic substances. Among all the applied adsorbents, the activated carbons are the most widely used adsorbents due to their excellent adsorption abilities for organic compounds. The high adsorption capacities of the activated carbons are usually related to their high surface area and pore volume. Recently carbon nanotubes are also used as adsorbents, mainly due to their high rate of adsorption of organic pollutants. The aim of this study was to investigate the adsorption of 4-chlorophenol (4-CP) from aqueous solutions on mixed adsorbents: activated carbon (AC) and carbon nanotubes (CNT). Such a mixed adsorbent combines the advantages of both activated carbon (high adsorption capacity) as well as carbon nanotubes (excellent kinetic properties). Various adsorbents compositions were tested: 0/100, 25/75, 50/50, 75/25 and 100/0 wt.% of activated carbon/carbon nanotubes. The results showed that the adsorption equilibriums were achieved after 30 min for the carbon nanotubes and after about 4 hours for the activated carbon. For the description of the experimental data, the equations of the pseudo-first and pseudo-second order were considered. The correlation coefficients for the pseudo-first order kinetic model were relatively low, whereas the pseudo-second order model gives an excellent fitting with the high  $R^2$  values ( $> 0.99$ ). This indicates that the adsorption system belongs to the second-order kinetic model. The adsorption rate of 4-CP increased with the increase in the amount of carbon nanotubes in the adsorbent mixture from 0.030 g/mmol·min for pure activated carbon to 0.709 g/mmol·min for CNT. In order to investigate the mechanism of the adsorption, the intraparticle diffusion model (Weber-Morris model) was also used. The results showed that the intraparticle diffusion was not the only rate-controlling step. Moreover, the Weber-Morris plots ( $q_t$  vs.  $t^{1/2}$ ) were not linear over the whole time range, suggesting that more than one process affected the adsorption. The adsorption was also analyzed as a function of the solution concentration at the equilibrium. Adsorption isotherms of 4-CP were analyzed using the Freundlich and Langmuir models. The  $R^2$  values show that the equilibrium data were better represented by the Langmuir isotherm compared to the Freundlich equation. The increase in the amount of activated carbon in the adsorbent mixture resulted in an increase in the adsorption capacity of the adsorbent from 0.296 mmol/g for CNT to 2.037 mmol/g for AC.

**Keywords:** 4-chlorophenol, adsorption, activated carbon, carbon nanotubes