

Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki



**Politechnika
Śląska**

mgr inż. Krzysztof Rajczykowski

Obszerne streszczenie

**WPLYW ZEWNĘTRZNEGO POLA
ELEKTROMAGNETYCZNEGO NA PROCESY ADSORPCJI
NIKLU, KADMU ORAZ MIEDZI NA POWIERZCHNI
WĘGLA AKTYWNEGO**

Rozprawa doktorska napisana
pod kierunkiem
dr hab. inż. Krzysztofa Loski

Gliwice, 2019

Spis treści

1.	Wprowadzenie	2
1.1.	Metale ciężkie oraz ich źródła i wpływ na środowisko	3
1.2.	Metody usuwania metali ciężkich ze ścieków	5
1.3.	Procesy adsorpcyjne i metody ich modyfikacji.....	6
2.	Cel badań oraz hipoteza badawcza	15
3.	Metodyka	16
3.1.	Stosowane adsorbenty	16
3.2.	Przygotowanie roztworów początkowych badanych metali ciężkich i stosowane metody pomiarowe.....	18
3.3.	Modyfikacja procesu adsorpcji przy użyciu zewnętrznego pola magnetycznego 19	
3.4.	Modyfikacja procesu adsorpcji przy pomocy zewnętrznego pola elektrycznego 19	
3.5.	Opracowanie wyników procesu i analiza statystyczna	20
4.	Wyniki i dyskusja wyników.....	21
4.1.	Parametry fizykochemiczne stosowanych węgli aktywnych	21
4.2.	Adsorpcja metali na węglach bez udziału modyfikacji zewnętrznym polem EM 24	
4.3.	Modyfikacje procesu adsorpcji przy użyciu pola elektrycznego	27
4.4.	Modyfikacje przy pomocy stałego pola magnetycznego	32
5.	Wnioski	36
6.	Podsumowanie	37
7.	Literatura.....	38

1. Wprowadzenie

Dynamiczny rozwój cywilizacyjny jaki miał miejsce na przestrzeni ostatnich lat, doprowadził z jednej strony do znacznej poprawy komfortu życia, zwłaszcza w krajach wysoko rozwiniętych, z drugiej jednak strony, przyczynił się do wzrostu zanieczyszczenia i znaczącej degradacji środowiska naturalnego (Ivar do Sul and Costa, 2014). Jednym z podstawowych problemów środowiskowych, z jakimi musi się mierzyć dzisiejszy świat jest zanieczyszczenie środowiska różnego rodzaju związkami antropogenicznymi, takimi jak plastiki, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, czy też metale ciężkie (Islam et al., 2015; Li et al., 2014). Ta ostatnia grupa stanowi szczególnie niebezpieczny rodzaj zanieczyszczeń, ze względu na silnie toksyczne właściwości względem wszelkiego rodzaju organizmów żywych, zwłaszcza tych, znajdujących się na końcu łańcucha pokarmowego, ze względu na możliwość ich kumulacji zarówno w tkankach roślinnych jak i zwierzęcych (Chang et al., 2014; El-Moselhy et al., 2014). Dlatego też, na przestrzeni dziejów opracowano wiele różnych metod usuwania metali z roztworów wodnych, gdyż właśnie w formie rozpuszczonej w wodzie, związki te najłatwiej migrują w środowisku. Jedną z często stosowanych metod usuwania metali ciężkich z roztworów wodnych jest proces adsorpcji, polegający na zagęszczaniu metali, obecnych wcześniej w fazie wodnej na powierzchni specjalnie dobranego adsorbentu. Popularność procesów sorpcyjnych wiąże się przede wszystkim z niskimi kosztami, przyjaznością dla środowiska a także relatywnie prostym prowadzeniem procesu. Dlatego też w literaturze przedmiotu spotkać można wiele opracowań, skupiających się na próbach poprawy skuteczności procesów sorpcyjnych. Większość z nich dotyczy chemicznych modyfikacji adsorbentów, lub też zwiększania temperatury procesu, jednakże rozwiązania takie są często dość kosztowne, a ponadto, prowadzą do powstawania dodatkowych ilości zanieczyszczeń i odpadów (Rajczykowski and Loska, 2016; Rajczykowski et al., 2017). W związku z powyższym w niniejszej pracy skupiono się na całkowicie innowacyjnej metodzie polegającej na modyfikowaniu procesów adsorpcji przy pomocy silnego pola elektromagnetycznego. Podstawową zaletą tego rodzaju modyfikacji jest jej nieinwazyjny charakter, gdyż nie wymaga ona wprowadzania żadnych dodatkowych substancji do układu reakcyjnego, nie wpływając tym samym na podstawowe parametry procesu, oraz nie niosąc ryzyka powstawania niechcianych produktów ubocznych takiej modyfikacji (Rajczykowski and Loska, 2018).

1.1. Metale ciężkie oraz ich źródła i wpływ na środowisko

Zanieczyszczenie środowiska metalami ciężkimi stanowi jeden z najistotniejszych problemów środowiskowych współczesnego świata. Problem ten dotyczy zwłaszcza krajów i regionów, dla których istotną gałęzią gospodarki jest górnictwo i przemysł ciężki, a więc m.in. Chiny, Rosja, Indie oraz niektóre pomniejszych kraje Ameryki Południowej i Afryki (Gupta et al., 2014; He et al., 2016; Krishna et al., 2013). Dodatkowym problemem związanym z przemysłem wydobywczym jest fakt, że w krajach dynamicznie rozwijających się, zarówno rząd jak i społeczeństwo cechują się zwykle niską

świadomością ekologiczną, co z kolei przekłada się na brak odpowiednich środków zaradczych, ograniczających emisję metali ciężkich do środowiska (Tariq et al., 2006).

Metale ciężkie mogą przedostawać się do środowiska różnymi drogami. Jednym z podstawowych źródeł tychże związków są ścieki przemysłowe, powstające na terenie zakładów zajmujących się wydobywaniem, oczyszczaniem czy też przeróbką różnego rodzaju metali i ich związków. Ponadto, istotny wpływ na kształtowanie światowego zanieczyszczenia środowiska metalami ciężkimi mają procesy spalania paliw kopalnych. Według badań przeprowadzonych przez *UNEP Global Mercury Assessment*, prawie jedna czwarta światowej emisji rtęci jest związana ze spalaniem paliw kopalnych (Sundseth et al., 2017). W przypadku pozostałych metali ciężkich udział ten nie jest co prawda aż tak znaczący, niemniej, należy pamiętać, że spalanie paliw kopalnych może w istotny sposób przyczynić się do zwiększania zanieczyszczenia środowiska metalami ciężkimi (Alloway, 2013; Duan and Tan, 2013; Jin et al., 2016).

Kolejnym źródłem metali ciężkich, mogą być różnego rodzaju nawozy, stosowane powszechnie w rolnictwie, zarówno w przypadku nawozów sztucznych jak i naturalnych. Problem zanieczyszczenia nawozów metalami ciężkimi dotyczy zwłaszcza, kadmu którego wysokie stężenie występuje w rudach fosfatu, z których produkowane są powszechnie stosowane nawozy fosforanowe (Tóth et al., 2016). W wyniku długotrwałego stosowania wspomnianych nawozów fosforanowych może więc dochodzić do istotnego wzrostu zawartości kadmu, a tym samym, zwiększa się również ryzyko, przedostawania się tego silnie toksycznego pierwiastka do wód gruntowych oraz roślin uprawnych (Atafar et al., 2008; Gall et al., 2015). Zdecydowana większość metali ciężkich przedostaje się do środowiska naturalnego za pośrednictwem ścieków, zwłaszcza ścieków przemysłowych, pochodzących z zakładów zajmujących się przemysłem ciężkim, metalurgicznym czy wydobywczym. Zwłaszcza przemysł wydobywczy cechuje się bardzo wysokimi stężeniami metali ciężkich w odciekach i wodach procesowych stosowanych w trakcie wydobywania wielu metali, np. złota. Blisko połowa łącznych ładunków rtęci, wprowadzanych każdego roku do środowiska, jest wytwarzana przez małe, w większości nielegalne kopalnie złota, znajdujące się głównie na terenie Afryki oraz Azji (Sundseth et al., 2017).

W Europie wielkości emisji metali ciężkich do środowiska, z roku na rok sukcesywnie maleje wskutek odpowiednio prowadzonych działań systemowych i prawnych. Jednakże, w krajach takich jak Polska, gdzie wciąż intensywnie eksploatowane są złoża węgla i metali, poziom tejże emisji pozostaje ciągle bardzo wysoki (Kostecki et al., 2015). W związku z powyższym, w przypadku gdy ze względów ekonomicznych niemożliwe jest całkowite wyeliminowanie źródeł tego rodzaju zanieczyszczeń, zasadnym wydaje się podjęcie wszelkich działań zmierzających do maksymalnego ograniczenia niekorzystnego oddziaływania obiektów przemysłowych na środowisko naturalne przez minimalizację stężenia metali w ściekach przemysłowych powstających na terenie tychże zakładów (Callender, 2003).

Jednym z podstawowych problemów związanych z zanieczyszczeniem środowiska metalami ciężkimi jest fakt, że związki te, w przeciwieństwie do różnego rodzaju

zanieczyszczeń organicznych nie ulegają rozkładowi, co prowadzi do ich akumulacji zarówno w tkankach roślinnych jak i zwierzęcych (Bacler-Żbikowska et al., 2014; Fischer et al., 2017). W związku z powyższym, nawet w przypadku ekspozycji na relatywnie niewielkie stężenia, po odpowiednio długim czasie ekspozycji może dojść do poważnego obciążenia organizmu metalami ciężkimi, co z kolei może prowadzić do uszkodzenia kluczowych organów i funkcji organizmu a w konsekwencji nawet śmierci. Problem ten dotyczy zwłaszcza organizmów znajdujących się na szczycie łańcucha pokarmowego, wskutek procesu biomagnifikacji (Achary et al., 2017; Nica et al., 2012). Dlatego też, zwłaszcza w kontekście stale zaostrzających się norm związanych z maksymalnymi dopuszczalnymi poziomami zawartości metali ciężkich w glebie i żywności, absolutnie koniecznym wydaje się ciągle pogłębianie wiedzy i znajdowanie nowych rozwiązań, pozwalających na jeszcze skuteczniejsze ograniczanie emisji kadmu oraz innych metali do środowiska naturalnego (Azimi et al., 2017).

1.2. Metody usuwania metali ciężkich ze ścieków

Jak wykazano wcześniej, problem zanieczyszczenia środowiska metalami ciężkimi nie jest problemem nowym, w związku z czym na przestrzeni lat wypracowano różne metody zmniejszania emisji tego typu związków do środowiska. W przypadku emisji związanej ze ściekami, bogatymi w różnego rodzaju metale ciężkie, niezbędnym jest zapewnienie odpowiedniego stopnia oczyszczenia ścieków, zanim zostaną one wprowadzone do wód odbiornika. W przypadku, kiedy zawartość metali ciężkich w ściekach przemysłowych przekracza dopuszczalne normy, tak iż nie można ich skierować bezpośrednio do komunalnej oczyszczalni ścieków, ścieki muszą zostać wstępnie podczyszczone, co ma zazwyczaj miejsce na terenie specjalistycznych oczyszczalni przy zakładowych. Oczyszczalnie te mogą pracować w oparciu o różnego rodzaju technologie i procesy technologiczne, takie jak: chemiczne strącanie, koagulacja, flotacja, i in. (Barakat, 2011; Fu and Wang, 2011; Kurniawan et al., 2006). Spośród wymienionych procesów usuwania metali ciężkich, niewątpliwie najczęściej stosowanym w przemyśle oraz na komunalnych oczyszczalniach ścieków jest chemiczne strącanie metali, zazwyczaj za pomocą odpowiednio dobranej dawki łatwo rozpuszczalnych soli czy też wodorotlenków, co prowadzi do wytrącania wspomnianych metali w postaci nierozpuszczalnych wodorotlenków bądź soli (zazwyczaj siarczkowych węglowych i fosforanowych) tychże metali (Fu and Wang, 2011; González-Muñoz et al., 2006; Matlock et al., 2002). Metody chemicznego strącania swoją dużą popularność zawdzięczają przede wszystkim niskim kosztom inwestycyjnym i eksploatacyjnym, jak również stosunkowo wysoką sprawnością. Pomimo licznych zalet, procesy chemicznego strącania metali cechują się również kilkoma istotnymi wadami, które niejednokrotnie zmuszają operatorów oczyszczalni i inwestorów do stosowania innych, bardziej wyrafinowanych i często droższych metod usuwania lub też zmniejszania ładunku szkodliwych metali ciężkich. Za najważniejszą wadę należy uznać konieczność wprowadzania do roztworów dodatkowych związków chemicznych, co może z kolei prowadzić do powstawania nowych, toksycznych produktów ubocznych w wyniku zachodzących w ściekach reakcji (Fu and Wang, 2011). Co gorsza, ze względu

na wysoce heterogeniczny charakter ścieków nie zawsze da się łatwo przewidzieć jakie ewentualnie produkty uboczne mogą powstawać na skutek wprowadzania do ścieków konkretnych związków chemicznych i czy nie będą one również toksyczne dla środowiska naturalnego (Barakat, 2011; Lewis, 2010).

1.3. Procesy adsorpcyjne i metody ich modyfikacji

Procesy adsorpcyjne są niezwykle popularne zarówno w obszarze zastosowań techniczno-przemysłowych jak również w życiu codziennym. Znaczna część przemian fizykochemicznych czy też biologicznych zachodzi właśnie z udziałem procesów adsorpcyjnych, jak chociażby wiele reakcji chemicznych, wymagających udziału katalizatora heterogenicznego (Di Serio et al., 2008; Satterfield, 1991). Ponadto, procesy adsorpcyjne coraz częściej znajdują zastosowanie w oczyszczaniu wody pitnej, chociażby, przy pomocy domowych filtrów węglowych, usuwających z wody substancje wpływające na jej smak i zapach. Jednakże, ciągle najistotniejszym obszarem zastosowań procesów sorpcyjnych pozostają zastosowania przemysłowe, dotyczące przede wszystkim katalizy heterogenicznej oraz oczyszczania ścieków i wód procesowych z wybranych składników (Senthil Kumar et al., 2014; Sharma et al., 2013). Ze względu na dużą popularność i liczne możliwości zastosowania praktycznego, procesy adsorpcyjne są często modyfikowane na wiele różnych sposobów. Ma to na celu uzyskanie wyższych skuteczności procesu względem wybranych związków bądź też specyficznych warunków w jakich proces jest prowadzony. Do podstawowych metod modyfikacji można zaliczyć chemiczne modyfikowanie powierzchni adsorbentów, zmianę warunków fizycznych prowadzenia procesu oraz chemiczną modyfikację roztworu, z którego adsorbowane są wybrane związki (Wang et al., 2015; Wiśniewska et al., 2016).

Chemiczna modyfikacja adsorbentów

Modyfikacji adsorbentów dokonuje się w celu uzyskania większego rozwinięcia powierzchni adsorbentu lub też przyłączenia konkretnych grup funkcyjnych, zwiększających powinowactwo danego adsorbentu względem konkretnej grupy usuwanych z roztworu związków (Loiacono et al., 2017; Suhas et al., 2016). Celem tego typu modyfikacji jest często doprowadzenie do naruszenia struktury powierzchni adsorbentu, a tym samym zwiększenia jego porowatości a przez to także skuteczności procesu adsorpcji (Rajczykowski et al., 2016). Jednakże, modyfikacje oparte o stosowanie agresywnych środków chemicznych takich jak stężone kwasy czy zasady mogą również prowadzić do roztwarzania się adsorbentu. W trakcie wcześniejszych badań wykazano, że w wyniku trawienia biomasy pochodzącej z upraw rolnych, przy pomocy 5 molowego roztworu kwasu cytrynowego, w podwyższonej temperaturze, ubytek masy adsorbentu może sięgać nawet 30%. W związku z powyższym należy pamiętać, że pomimo wyższej skuteczności zmodyfikowanych tym sposobem adsorbentów, stosowanie tego rodzaju zabiegów, może w niektórych przypadkach okazać się bezzasadne, gdyż ostatecznie,

koszty samego procesu oraz utylizacji powstającego dodatkowego strumienia odpadów są nieadekwatnie wysokie (Rajczykowski et al., 2017).

Chemiczna modyfikacja roztworu reakcyjnego

Kolejną możliwością modyfikowania procesów adsorpcyjnych jest zmiana parametrów chemicznych roztworu reakcyjnego, zawierającego związki, usuwane w procesie adsorpcji. Jednym z najistotniejszych parametrów mającym wpływ na skuteczność procesów adsorpcyjnych jest pH mieszaniny reakcyjnej. W związku z powyższym, najprostszą formą chemicznego modyfikowania roztworu reakcyjnego jest zmienianie jego odczynu tak, aby uzyskać najwyższą skuteczność stosowanego adsorbentu względem usuwanych związków. W trakcie badań wstępnych wykazano, że w przypadku niskich wartości pH adsorpcja metali na powierzchni węgla aktywnego jak i bioodpadów, zachodzi w stopniu bardzo ograniczonym, dlatego też podnoszenie pH mieszaniny reakcyjnej stanowi z pewnością dobre rozwiązanie zwiększania skuteczności procesu (Ben Manaa et al., 2018; Park et al., 2017; Rajczykowski and Loska, 2016). Niemniej jednak, należy pamiętać, że w przypadku stosowania tego rodzaju modyfikacji chemicznych procesu, koniecznym jest wprowadzenie do układu dodatkowej dawki chemikaliów, co w niektórych przypadkach może okazać się niekorzystne.

Modyfikacje fizyczne układu reakcyjnego

Ostatnim wspomnianym sposobem zwiększania skuteczności procesów adsorpcyjnych są metody fizycznego modyfikowania warunków prowadzenia reakcji. Realizowane najczęściej, przez zmianę sposobu przepływów wewnątrz reaktora, zmianę rodzaju reaktora a także dobór odpowiedniej temperatury procesu. Zmiana temperatury procesu może wpływać na skuteczność adsorpcji dwojako, w przypadku adsorpcji fizycznej, wzrost temperatury, ze względu na jednoczesny wzrost entropii i ogólnej energii cząstek, prowadzi zazwyczaj do spadku wydajności procesu adsorpcji. Jednakże, jeżeli temperatura procesu będzie na tyle wysoka, że przekoczona zostanie energia aktywacji dla odpowiednich procesów chemii-sorpcyjnych może nastąpić wyraźny wzrost skuteczności procesu ze względu na wspomniane zjawisko adsorpcji chemicznej (Berger and Bhowan, 2011; Horikawa et al., 2013).

Modyfikacje procesów adsorpcji przy pomocy zewnętrznego pola EM

Modyfikacje procesów adsorpcyjnych przy pomocy zewnętrznego pola elektromagnetycznego są zabiegiem stosunkowo rzadko opisywanym w literaturze przedmiotu. Zdaniem autora jest to w dużej mierze związane z faktem, że jeszcze kilkanaście lat temu, większość dostępnych na rynku magnesów stałych, stosowanych w tego typu modyfikacjach odznaczała się zbyt niską wartością indukcji przy powierzchni. W związku z tym, stosowanie wspomnianych modyfikacji wiązałoby się albo z użyciem drogich w eksploatacji elektromagnesów, lub też z zakupem wyjątkowo kosztownych

magnesów stałych. Jednakże na chwilę obecną, dzięki znacznemu rozwojowi technologicznemu w dziedzinie wytwarzania magnesów, w tym tzw. magnesów neodymowych, o bardzo wysokich wartościach indukcji i remanencji magnetycznej, stosowanie tego typu magnesów jest zdecydowanie prostsze.

Przeprowadzony przegląd literaturowy, pokazał, że prowadzenie procesu adsorpcji w silnym zewnętrznym polu magnetycznym może prowadzić do istotnego wzrostu skuteczności procesów sorpcyjnych, zarówno w przypadku adsorpcji z fazy gazowej, jak i ciekłej. W przypadku adsorpcji gazów na adsorbentach umieszczonych w silnym polu magnetycznym obserwowano wyraźny wzrost ilości zaadsorbowanego azotu na powierzchni nieporowatej, wzrost ten był proporcjonalny do kwadratu indukcji pola, oddziaływującego na układ (Krivosheev et al., 2016). Z kolei w przypadku procesów adsorpcyjnych z fazy ciekłej, badania nad wpływem zewnętrznego pola magnetycznego w układach oczyszczania ścieków, dowiodły, że modyfikacja taka umożliwia znaczny wzrost skuteczności usunięcia związków organicznych, charakteryzowanych przez takie parametry jak ChZT czy BZT (Hao et al., 2012; Li et al., 2016; Mohammed et al., 2014). Dodatkowo, dla procesów adsorpcji metali ciężkich na powierzchni węgla aktywnego również stwierdzono wyraźny, pozytywny wpływ zewnętrznego pola magnetycznego, skutkujący wzrostem skuteczności procesu nawet o 60%, przy założeniu odpowiednich parametrów procesu (González Vázquez et al., 2016).

Energia pola elektromagnetycznego

Podstawowym założeniem, przedstawionym w niniejszej pracy, jest możliwość wpływania przy pomocy zewnętrznych pól EM na procesy adsorpcji. Zrozumienie mechanizmu mogącego odpowiadać za skuteczność proponowanych modyfikacji należy pamiętać, że w ramach trwania procesu adsorpcji układ wykonuje pewną niezerową pracę, zależną od energii układu przed i po procesie adsorpcji. Dlatego też, w celu pełnego zrozumienia mechanizmu modyfikacji należy przeanalizować efekty energetyczne, bezpośrednio związane z obecnością zewnętrznego pola magnetycznego i elektrycznego, w obrębie których prowadzony jest proces adsorpcji. Obliczenie gęstości energii magnetycznej w dowolnym punkcie pola można wykonać w oparciu o następujący wzór:

$$\mu_m = \frac{B^2}{2\mu_0} \quad (34)$$

Gdzie,

μ_m – Gęstość energii magnetycznej [J/m³]

B – Wektor indukcji magnetycznej [T]

μ_0 – Przenikalność magnetyczna próżni ($\mu_0 \approx 12,566 \times 10^{-7} \frac{V \times s}{A \times m}$)

Na podstawie równania 34 można łatwo zauważyć, iż gęstość energii magnetycznej zgromadzonej w danym punkcie pola zależy będzie przede wszystkim od wartości indukcji magnetycznej w badanym punkcie. Dlatego właśnie, w celu uzyskania odpowiednio silnego wpływu pola magnetycznego na procesy chemiczne i biologiczne niezbędne jest zastosowanie magnesów lub też elektromagnesów cechujących się wysokimi wartościami indukcji magnetycznej przy powierzchni. To też wyjaśnia, dlaczego w przypadku wielu eksperymentów przeprowadzanych na przestrzeni dziejów często obserwowane skutki wpływu pola magnetycznego były wręcz pomijalnie małe, ponieważ możliwość wytwarzania naprawdę silnych magnesów stałych, o indukcji przy powierzchni przekraczającej wartość 0,5T a nawet i 1T, pojawiła się stosunkowo niedawno, wraz z rozwojem technologii wytwarzania magnesów neodymowych, które obecnie stanowią podstawową grupę silnych magnesów obecnych na rynku.

Kolejnym rodzajem energii związanym z obecnością silnych zewnętrznych pól EM jest energia związana z elektryczną składową tegoż pola. Gęstość energii elektrycznej w polu EM zależy jest wielkością dość analogiczna do gęstości energii magnetycznej, z tym, że w tym przypadku parametrami determinującymi jej wartość jest współczynnik przenikalności elektrycznej.

$$\mu_e = \frac{\epsilon_0 * E^2}{2} \quad (35)$$

μ_e – Gęstość energii elektrycznej [J/m³]

ϵ_0 – Przenikalność elektryczna próżni ($\epsilon_0 \approx 8,854 \times 10^{-12} \text{ F/m}$)

\vec{E} – wektor natężenia pola elektrycznego [V/m]

W oparciu o powyższe równanie (rów. 34 i 35) można łatwo zauważyć, że podstawową różnicą wpływającą na ilość energii zgromadzonej w polu elektrycznym i magnetycznym będzie różnica związana z wartościami natężenia pola elektrycznego oraz indukcji magnetycznej w wybranym punkcie. W związku z powyższym, można łatwo zauważyć, że dla magnesów stałych sumaryczna ilość zgromadzonej energii jest zazwyczaj stosunkowo nieduża, gdyż nawet zastosowanie bardzo silnych magnesów o indukcji przy powierzchni na poziomie 1 T daje stosunkowo niewielki wkład do zgromadzonej w polu energii w porównaniu do możliwości jakie daje zastosowanie prostego generatora wysokiego napięcia, wytwarzającego różnicę potencjałów na elektrodach na poziomie kilku tysięcy woltów.

Zastosowanie zewnętrznego pola elektrycznego i magnetycznego w procesach inżynierii chemicznej oraz inżynierii środowiska

Potencjalne oddziaływanie zewnętrznego pola elektromagnetycznego na różnego rodzaju procesy inżynierii chemicznej, było celem licznych badań, zwłaszcza w ostatnim czasie, kiedy to dzięki istotnemu postępowi technologicznemu możliwe jest generowanie bardzo

silnych pól EM, stosunkowo niewielkim kosztem finansowym. Jednakże, podobnie jak w przedstawionej pracy zazwyczaj badania wspomnianego wpływu skupiają się na wykorzystaniu poszczególnych składowych pola, ze względu na zdecydowanie różne metody i techniki związane z ich generowaniem. Można zauważyć, że w przypadku modyfikacji opartych na wykorzystaniu pól elektromagnetycznych, zdecydowana większość badanych procesów była związana z reakcjami czy też przemianami zachodzącymi w stanie gazowym. Z kolei w przypadku pola magnetycznego, większość spotykanych w literaturze naukowej doniesień jest związana z procesami i reakcjami przebiegającymi w fazie ciekłej.

Wybrane przykłady zastosowania pola magnetycznego w inżynierii chemicznej oraz inżynierii środowiska

Historia stosowania silnego pola magnetycznego w celu poprawy jakości roztworów wodnych bądź paliw sięga początków XX wieku. Pierwsze, zakrojone na szeroką skalę badania związane z aktywatorami magnetycznymi, sięgają II wojny światowej, kiedy to niemieccy naukowcy opracowali metodę zmniejszenia widoczności spalin pochodzących z samolotów myśliwskich, poprzez obłożenie przewodu paliwowego odpowiednio dobranymi, silnymi magnesami prętowymi. W późniejszych latach stosowanie aktywatorów magnetycznych w celu poprawy jakości spalin stało się coraz powszechniejsze w przemyśle motoryzacyjnym (Faris et al., 2012). Do dnia dzisiejszego istnieje wiele kontrowersji związanych z realną skutecznością wspomnianych rozwiązań, jednakże w literaturze naukowej można napotkać wiele doniesień związanych z rzeczywistym, korzystnym wpływem magnetyzacji paliwa na efektywność procesu spalania oraz ilość powstających spalin (Garg and Agarwal, 2013; Martín Algarra et al., 2008). Po II wojnie światowej zaczęto stosować magnetyzery do poprawy jakości wody wodociągowej, co miało na celu zmniejszenie ilości kamienia kotłowego osadzającego się w instalacji grzewczej. Pomimo, iż w tamtym okresie nie potrafiono jednoznacznie stwierdzić, na jakiej zasadzie działają wspomniane magnetyzery, rosnące zainteresowanie metodami modyfikacji różnorodnych procesów chemicznych i fizycznych przez wykorzystywanie zewnętrznych pól elektromagnetycznych doprowadziło w połowie XX wieku do powstania dwóch nowych działów nauki, tj. magnetohydrodynamiki oraz elektrohydrodynamiki stosowanych do opisu zachowania płynów w obecności silnych pól EM, poprzez syntezę równań Naviera-Stokesa, z odpowiednimi równaniami Maxwella (Davidson, 2002). Największy rozwój obu wspomnianych działów nauki nastąpił w latach 80 i 90 XX wieku i zaowocował nowoczesnymi rozwiązaniami z zakresu inżynierii procesowej i materiałowej, pozwalając między innymi na rozwój takich technik jak: elektrorozpylanie, elektroprzędzenie czy też budowę silników magnetohydrodynamicznych oraz silników plazmowych (Davidson, 2002).

Szczegółowe analizy numeryczne przeprowadzone przez Xiaofeng i in., dowodzą, że zastosowanie silnego pola magnetycznego, prowadzi do zwiększenia wydajności procesów absorpcji amoniaku o 1,3% przy jednoczesnej intensyfikacji procesu o 5,9% (Xiaofeng et al., 2007). Ponadto, znane są wyniki stosowania silnych pól magnetycznych

w procesach oczyszczania ścieków zarówno z użyciem metod chemicznych (Aigbe et al., 2018; Busch and Busch, 1997) jak i biologicznych (Ji et al., 2010; Liu et al., 2008; Rao et al., 1997; Tomska and Wolny, 2008). Wyniki przytoczonych badań i obserwacji są wyjątkowo interesujące zwłaszcza w kontekście wspomaganie polem magnetycznym biologicznych metod oczyszczania ścieków, kiedy to udało się zwiększyć skuteczność procesu o około 30%, co dowodzi, że zastosowane modyfikacje nie wpływają wyłącznie na procesy fizykochemiczne, lecz wywierają również bardzo silny wpływ na organizmy żywe. Kolejnym istotnym aspektem jest potwierdzona przez Changą i Wengą teza, o zwiększonej mobilności i przyspieszonej dyfuzji jonów w roztworach wodnych pod wpływem silnego zewnętrznego pola magnetycznego (Chang and Weng, 2008). Wykazali oni, że w przypadku roztworów 5 molowego chlorku sodu, wzrost natężenia pola magnetycznego skutkowało zdecydowanym zmniejszeniem liczby wiązań wodorowych. Co z kolei może również mieć istotny wpływ na proces adsorpcji, gdyż spadek liczby wiązań wodorowych może bezpośrednio przełożyć się na zwiększenie energii desorpcji a tym samym, przesunięcie stałej równowagi w kierunku procesów adsorpcji. Ponadto, w literaturze naukowej można również napotkać liczne doniesienia dotyczące zmian właściwości fizykochemicznych wody oraz roztworów wodnych powstałych w wyniku oddziaływania pola magnetycznego (Ambashta and Sillanpää, 2010; Cai et al., 2009; Pang and Deng, 2008). W swojej pracy Cai i in., wykazali między innymi, że w przypadku ekspozycji próbki na działanie pola magnetycznego o indukcji na poziomie 0,5 T napięcie powierzchniowe próbki znacząco maleje, przy jednoczesnym wzroście lepkości (Cai et al., 2009). Dodatkowo zauważono również, że zastosowanie silnych pól magnetycznych może prowadzić do osłabienia wiązań wodorowych występujących w magnetyzowanych próbkach wody (Wang et al., 2013). Ponadto wykazano, że nawet w przypadku słabego pola magnetycznego, rzędu kilkunastu mT możliwe jest przyspieszenie procesu przemiany fazowej (Holysz et al., 2007). Na koniec warto również zauważyć, że przeprowadzono kilka badań bezpośrednio związanych z oddziaływaniem pola magnetycznego na procesy adsorpcji, takie jak adsorpcja błękitu metylowego (Hao et al., 2012), czy też błękitu metylenowego (Li et al., 2016). We wszystkich wspomnianych przypadkach odnotowano wzrost skuteczności procesów adsorpcji spowodowany prowadzeniem procesów w zewnętrznym polu magnetycznym.

Wybrane przykłady zastosowania pola elektrycznego w inżynierii chemicznej oraz inżynierii środowiska

Wspomaganie procesów fizykochemicznych przy pomocy silnego zewnętrznego pola elektrycznego jest drugim spośród możliwych aspektów oddziaływania polem EM. Dodatkowo, warto pamiętać, że energia zgromadzona w polu elektrycznym jest z reguły zdecydowanie wyższa niż w przypadku pól magnetycznych, zwłaszcza gdy mamy do czynienia ze źródłami wysokiego napięcia rzędu kilku czy też kilkudziesięciu kV. W związku z powyższym można by przypuszczać, że zarówno w zastosowaniach przemysłowych jak i typowo laboratoryjnych techniki oparte o wspomaganie procesów polem elektrycznym powinny cieszyć się dużym zainteresowaniem. Jednakże, istotnym

problemem związanym z tego rodzaju modyfikacjami jest ryzyko powstawania przypadkowych wyładowań w obszarze działania pola, które mogłyby prowadzić do uszkodzenia sprzętu elektronicznego a także zagrożenia zdrowia i życia pracowników. Niemniej, w literaturze naukowej można znaleźć doniesienia na temat zastosowania pola elektrycznego do modyfikowania zarówno procesów fizycznych takich jak procesy przemiany fazowej jak również reakcji chemicznych czy też różnego rodzaju procesów sorpcyjnych. W przypadku wspomaganie procesów adsorpcji polem elektrycznym, większość przeprowadzonych dotychczas badań skupia się na adsorpcji małych cząstek chemicznych takich jak CO, H₂, czy H₂O z fazy gazowej na powierzchni adsorbentów stałych (Liu and Lee, 2012; Yue et al., 2013; Zhang et al., 2012). W wyniku przytoczonych badań stwierdzono, że zewnętrzne pole elektryczne w sposób znaczący wpływa na wzrost wydajności procesów adsorpcji. Podobny wpływ pola obserwowano również w przypadku adsorpcji większych cząsteczek z grupy węglanów oraz niektórych wielkocząsteczkowych związków takich jak białka z roztworów wodnych (Morrow et al., 2007). Pomimo, iż w przypadku procesów chemicznych wpływ ten jest stosunkowo słabo poznany, to znacznie częściej pojawiają się w literaturze naukowej doniesienia dotyczące zmian zachodzących w wodzie i roztworach wodnych pod wpływem silnego pola elektrycznego. Wspomniany wpływ analizowany bywa głównie w kontekście procesów przemiany fazowej w obecności silnych zewnętrznych pól elektrycznych, a zwłaszcza procesów zamarzania oraz zmiany struktury powstającego lodu (Cassone et al., 2014; Saitta et al., 2012; Shevkunov and Vegiri, 2002; Wei et al., 2008). Jednym z kluczowych efektów mających wpływ na właściwości wody i roztworów wodnych poddawanych działaniom silnych pól elektrycznych jest zmniejszenie liczby wiązań wodorowych, co wiąże się bezpośrednio ze spadkiem sił kohezji, a tym samym może przyczynić się do zwiększenia skuteczności procesów adsorpcji (Danielewicz-Ferchmin and Ferchmin, 2004; Wei et al., 2008).

Mechanizmy oddziaływania pola magnetycznego na roztwory wodne i procesy zachodzące w fazie ciekłej

Pomimo iż zjawisko oddziaływania zewnętrznych pól magnetycznych na procesy zachodzące w fazie ciekłej, jak już wcześniej wspomniano, były przedmiotem licznych badań na przestrzeni wielu lat, do dzisiaj jednak nie udało się jednoznacznie ustalić jakie są faktyczne przyczyny obserwowanych zjawisk. Istnieje jednak kilka podstawowych mechanizmów, za pomocą których zewnętrzne pola magnetyczne zdają się wpływać na cząsteczki znajdujące się w roztworze wodnym. Jak zauważono wcześniej problemy wspomaganie różnego rodzaju procesów inżynierii chemicznej za pomocą pola magnetycznego były szeroko badane i dyskutowane przez liczne zespoły naukowe przez kilkadziesiąt ostatnich lat. Dlatego też, pierwsze poważne koncepcje dotyczące mechanizmu oddziaływania pola magnetycznego na procesy fizykochemiczne pojawiły się już w latach 30 ubiegłego wieku. Jednym z istotnych przełomów związanych z teoretyczną oceną zjawiska była praca opublikowana przez Bhatnagar'a i in., w której stwierdzili oni prostą zależność wiążącą wpływ pola magnetycznego z właściwościami magnetycznymi substratów i produktów. Założyli oni bowiem, na podstawie dostępnych wówczas danych

literaturowych, że działanie sił magnetycznych na procesy chemiczne jest analogiczne do działania wszelkich bodźców wpływających na stan równowagi reakcji (Bhatnagar et al., 1937). A więc w przypadku, gdy suma przenikalności magnetycznej produktów będzie większa od sumy przenikalności magnetycznej substratów, obecność zewnętrznego pola magnetycznego, skutkować będzie intensyfikacją procesu, bez względu na jego chemiczną naturę. W koncepcji tej wpływ pola magnetycznego byłby podobny do wpływu ciśnienia czy też temperatury na reakcje, w których występuje zmiana wspomnianych parametrów. Tłumaczenie to wykazywało dosyć dobrą zgodność z wynikami eksperymentalnymi, należy jednak pamiętać, że ma ono raczej charakter fenomenologiczny i pozwala raczej na przewidzenie wspomnianego wpływu pola magnetycznego, ale nie odpowiada na pytanie jakie dokładnie mechanizmy leżą u podstaw obserwowanych zmian.

Wpływ gradientu pola magnetycznego na zmianę energii układu

Kolejnym istotnym aspektem związanym z oddziaływaniem zewnętrznego pola magnetycznego na wszelkiego rodzaju procesy inżynierii chemicznej jest wpływ obecności silnego gradientu pola magnetycznego wewnątrz układu reakcyjnego. Pierwsze publikacje, wiążące obecność gradientu pola magnetycznego z obserwowanymi zmianami energii układu, pojawiły się już w latach 90 ubiegłego wieku (Iwasaka and Ueno, 1997; Oshitani et al., 1999). Zauważono wtedy, że wpływ na kinetykę reakcji chemicznych może być związany nie tyle z wartością indukcji magnetycznej pola, wewnątrz reaktorów, lecz raczej z obecnością silnego gradientu magnetycznego, zgodnego z osią magnetyzacji źródła pola. Ciekawą konsekwencją płynącą z powyższych założeń jest fakt, że pola magnetyczne, o niewielkim gradiencie w granicach rozpatrywanego układu (takie jak np. pole magnetyczne Ziemi), nie powinny w istotny sposób zmieniać energii analizowanych układów. Poprawność powyższych równań potwierdzono eksperymentalnie w licznych pracach związanych z analizą wpływu gradientu pola magnetycznego na procesy inżynierii chemicznej (Dauer and Dunlop, 1991; Franzreb and Holl, 2000).

Siła Lorentza a zachowanie się cząsteczek w polu EM

Kolejnym zjawiskiem, które może mieć wpływ na zachowanie się cząsteczek znajdujących się w zewnętrznym polu, zarówno elektrycznym jak i magnetycznym jest obecność siły Lorentza. Siła ta oddziałuje na wszystkie cząstki naładowane, poruszające się w polu elektromagnetycznym i zawsze jest wprost proporcjonalna do ładunku cząstki poruszającej się oraz natężenia pola. Ogólne równanie pozwalające na znalezienie siły Lorentza w postaci różniczkowej przyjmuje następującą postać (Chirgwin et al., 1972):

$$\vec{F} = q(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B})$$

Gdzie,

\vec{F} – siła Lorentza [N]

q – ładunek [C]

\vec{E} – wektor natężenia pola elektrycznego [V/m]

\vec{v} – wektor prędkości ładunku [m/s]

\vec{B} – wektor indukcji magnetycznej [T]

Tak więc w przypadku cząstek poruszających się w polu elektrycznym uzyskujemy:

$$\vec{F} = q\vec{E}$$

A dla cząstek poruszających się w polu magnetycznym:

$$\vec{F} = q\vec{v} \times q\vec{B}$$

Istotnym następstwem wektorowego charakteru indukcji magnetycznej oraz prędkości cząstki jest fakt, że w nawet w przypadku kiedy wartość obu tych parametrów będzie większa od zera ciągle możliwe jest uzyskanie zerowej wartości siły Lorentza oddziaływującej na cząsteczkę poruszającą się w polu. Sytuacja taka będzie miała miejsce, jeżeli kierunki obydwu wektorów są zorientowane równolegle bądź antyrównolegle (Feynman, 1963). Niemniej w przypadku analizowanego w niniejszej pracy oddziaływania pola EM na procesy adsorpcji, zmiany kierunku cząstek w roztworze następują na tyle szybko, że wydaje się, iż można założyć że sytuacja taka nie powinna w żaden sposób wpływać na zmniejszenie wartości siły Lorentza oddziaływującej na cząsteczki adsorptywu. Co ważne siłą Lorentza jest jednym z niewielu mechanizmów, mogących tłumaczyć wpływ działania pola EM, zarówno w przypadku jego magnetycznej oraz elektrycznej składowej. Niemniej istotnym ograniczeniem związanym z oddziaływaniem siły Lorentza na procesy i reakcje chemiczne jest fakt, że siła ta zdaje się wpływać jedynie na prędkość poruszającej się cząstki, co nie przekłada się bezpośrednio na energię układu (Chirgwin et al., 1972).

2. Cel badań oraz hipoteza badawcza

Głównym celem przedstawionej pracy doktorskiej była weryfikacja hipotezy naukowej, wysnutej na podstawie szczegółowych i dogłębnych badań literaturowych oraz uzyskanych wcześniej wynikach badań wstępnych, pozwalających na przyjęcie jej zasadności. Hipoteza ta brzmiała następująco:

Skuteczność procesów adsorpcji wybranych metali ciężkich może być skutecznie zwiększana, przez prowadzenie procesu w silnym, zewnętrznym polu elektromagnetycznym, a występujące zależności pomiędzy skutecznością tejże modyfikacji a poszczególnymi parametrami procesu da się opisać w sposób ilościowy i jakościowy.

Realizacja przedstawionego celu badań odbywała się przez konsekwentną i systemową realizację planu badań, na który składała się zarówno praca eksperymentalna jak i analiza teoretyczna uzyskanych wyników. Dodatkowo, w trakcie realizacji pracy doktorskiej, osiągnięto również następujące cele poboczne:

- Określenie optymalnych parametrów dla prowadzenia procesu adsorpcji wybranych metali, z uwzględnieniem takich czynników jak rodzaj i objętość reaktora, czas adsorpcji, pH początkowe procesu, stosunek adsorbentu do roztworu, stężenia początkowe metali, itp.
- Określenie skuteczności modyfikacji procesu adsorpcji za pomocą stałego pola elektrycznego, generowanego poza układem reakcyjnym.
- Określenie skuteczności modyfikacji procesu adsorpcji przy pomocy pola elektrycznego generowanego wewnątrz roztworu reakcyjnego.
- Określenie skuteczności modyfikacji procesu adsorpcji przy pomocy stałego pola magnetycznego, generowanego poza układem reakcyjnym w bezpośrednim sąsiedztwie reaktora.
- Analiza wpływu silnego stałego pola magnetycznego na zmianę parametrów kinetycznych procesu adsorpcji.
- Analiza wpływu silnego stałego pola magnetycznego na zmianę parametrów termodynamicznych procesu adsorpcji.
- Analiza wpływu właściwości magnetycznych stosowanego adsorbentu na skuteczność modyfikacji procesu adsorpcji przy pomocy zewnętrznego, stałego pola magnetycznego.
- Analiza wpływu właściwości magnetycznych usuwanych związków metali na skuteczność modyfikacji procesu ich adsorpcji przy pomocy zewnętrznego, stałego pola magnetycznego.

3. Metodyka

3.1. Stosowane adsorbenty

Rodzaj stosowanych adsorbentów i ich ogólna charakterystyka

W trakcie badań używano dwóch rodzajów węgla aktywnego jako adsorbentów dla badanych metali. Pierwszym z nich był komercyjnie dostępny węgiel aktywny Activsorb 109 firmy *Biowin*, stosowany przede wszystkim w branży spożywczej i gorzelniczej. Węgiel ten uzyskiwany jest w procesie karbonizacji i aktywacji biomasy, uzyskiwanej z łupin orzechów kokosowych. Węgiel ten cechuje się nieregularnym kształtem ziaren, o szerokim zakresie wielkości, dlatego też przed przystąpieniem do badań został on przesiany na sitach analitycznych, w celu wyodrębnienia frakcji z zakresu 0,2-4,0 mm. Drugim ze stosowanych węgli aktywnych był węgiel aktywny Chem WD-extra/w firmy *Chempur*. Węgiel ten jest typowym węglem stosowanym w laboratoriach badawczych, półprzemysłowych i przemysłowych. Uzyskuje się go w procesie granulacji, który prowadzi do powstania ziaren o kształcie cylindrycznym, średnicy około 2 mm i długości z zakresu 4-10 mm. Analogicznie również z tego węgla, metodą sitową, wydzielono frakcję 0,2-4,0 mm.

Określenie parametrów fizykochemicznych adsorbentów stosowanych w trakcie badań

W celu lepszego zrozumienia właściwości adsorpcyjnych poszczególnych adsorbentów, należało przeprowadzić ich dokładną analizę i charakteryzację, zarówno pod względem własności strukturalnych jak i składu elementarnego obydwu rodzajów węgla, używanego w trakcie badań. Analizy strukturalne przeprowadzono w certyfikowanym laboratorium zewnętrznym należącym do Wielkopolskiego Centrum Zaawansowanych Technologii działającego przy Uniwersytecie im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Przeprowadzono analizy mające na celu ocenę obydwu rodzajów węgla pod kątem pomiarów parametrów struktury porowatej, makroporów, mikroporów a także powierzchni i objętości porów adsorbentu przy pomocy technik BET i /lub BJJ. Analizy wykonywano przy pomocy analizatora powierzchni właściwej ASAP 2420 firmy *Micromeritics*. Badania prowadzono przy użyciu azotu jako adsorbentu, a proces adsorpcji i desorpcji prowadzono w temperaturze 77,3 K, zgodnie z normami polskimi i międzynarodowymi, dedykowanymi dla tego rodzaju oznaczeń.

Z kolei analiza elementarna stosowanych w trakcie badań adsorbentów, pod kątem zawartości węgla, wodoru, tlenu, azotu i siarki, odbywała się w laboratorium zewnętrznym, również należącym do Wielkopolskiego Centrum Zaawansowanych Technologii, a same pomiary przeprowadzano przy użyciu Analizatora elementarnego Flash 2000 firmy *Thermo Scientific*. Dodatkowo, przeprowadzono również pomiar zawartości wybranych metali w próbkach węgla, przy użyciu spektrometrów Atomowej Spektroskopii Absorpcyjnej (ASA) firmy *Varian*, a dokładniej modeli SpectrAA 880Z z atomizacją elektrotermiczną w piecu grafitowym oraz płomieniowego SpectrAA880. Ponadto, przed wykonaniem

właściwych oznaczeń próbki węgla aktywnych mielono w młynie kulowym, a następnie roztwarzano w spektralnie czystym 65% kwasie azotowym i ogrzewano w naczyniach teflonowych, pod przykryciem na płycie grzewczej w temp 120 °C przez 24h. Po tym czasie próbki mineralizowano przy użyciu mineralizatora. Ostatnim etapem analiz fizykochemicznych dla próbek węgla było wykonanie pomiarów grup funkcyjnych występujących na ich powierzchni przy pomocy spektroskopii IR. Pomiaru przeprowadzane były w laboratorium Instytutu Technik Ciepłych, na Wydziale Inżynierii Środowiska i Energetyki Politechniki Śląskiej, przy użyciu spektrometru IR typu Spectrum 100 firmy *Perkin Elmer*, na kryształach germanowym.

Określenie punktu ładunku zerowego (PZC) dla stosowanych adsorbentów

W celu zapewnienia jak najwyższej wiarygodności uzyskanych wyników doświadczeń pomiary PZC dla każdego z adsorbentów przeprowadzono zarówno przy pomocy metody Schwarz'a jak i metody dryfu pH. Analizy przy użyciu metody dryfu pH przeprowadzono w sposób analogiczny do najczęściej stosowanego w literaturze przedmiotu (Sontheimer et al., 1988; Yang et al., 2004). Metoda stosowana w trakcie niniejszych badań, polegała na dodawaniu niewielkich ilości adsorbentu (0,07 g) do 30 ml 0,01 molowego roztworu NaCl o różnym pH początkowym. Stosowane wartości pH początkowego wynosiły 2, 4, 6, 8, 10 i 12. Następnie prowadzono proces adsorpcji przez 48 godzin, po czym ponownie mierzono pH roztworów po procesie adsorpcji dla każdej z próbek. Uzyskane dane pozwoliły na wykreślenie wykresu, a punkt przecięcia linii pH początkowego z wartością pH po procesie adsorpcji jest punktem ładunku zerowego dla danego adsorbentu. Wszystkie pomiary prowadzone były w trzykrotnym powtórzeniu a przedstawione wartości końcowe stanowią ich wartość średnią.

Oznaczanie PZC metodą Schwarz'a przeprowadzono przez tzw. miareczkowanie masowe, dla trzech różnych wartości początkowych pH roztworu elektrolitu dodając różne ilości adsorbentu. W miarę wzrostu stosunku masowego adsorbent/roztwór pH w stanie równowagi zbliża się do wartości równej PZC dla danego adsorbentu (Noh and Schwarz, 1989). W trakcie badań stosowano naważki adsorbentu wynoszące 10g, 5g, 2,5g, 0,5g 0,05g a następnie każdą z nich dodawano do 50 cm³ uprzednio przygotowanego 0,01N roztworu NaCl. Każdy ze wspomnianych układów, podobnie jak w przypadku metody dryfu pH analizowano w trzykrotnym powtórzeniu a uzyskane wartości stanowią wartość średnią w każdym z badanych układów.

Określenie właściwości magnetycznych stosowanych w trakcie badań rodzajów węgla

Analizy właściwości magnetycznych przeprowadzone zostały przez certyfikowane laboratorium zewnętrzne w Instytucie Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk w Poznaniu w oparciu o metody magnetometrii wibracyjnej. W ramach zleconej analizy, zespół ekspertów z Instytutu Fizyki molekularnej nie tylko przeprowadził analizy w pełnej zgodności z obowiązującymi normami, lecz również zaproponował interpretację uzyskanych wyników, z punktu widzenia zależności magnetycznych.

3.2. Przygotowanie roztworów początkowych badanych metali ciężkich i stosowane metody pomiarowe

W przedstawionych badaniach analizowano procesy adsorpcji trzech przedstawicieli grupy metali ciężkich, tj. miedzi, niklu oraz kadmu. Metale te przygotowywano, przez rozpuszczenie analitycznie czystych azotanów miedzi, niklu i kadmu w wodzie demineralizowanej, otrzymywanej przy pomocy zestawu do uzyskiwania wody dejonizowanej *MiliDI*[®] firmy *Merck*. Uzyskane roztwory wyjściowe dla każdego z metali oraz wspomnianej mieszaniny o stężeniach 0,15 mol/dm³ przechowywano w temperaturze 8 °C przez cały czas trwania poszczególnych cykli badawczych. W celu uzyskania gotowych roztworów reakcyjnych do badań, wyjściowe roztwory metali rozcieńczano tuż przed badaniem, przy użyciu wody demineralizowanej aż do uzyskania stężenia z 75 μmol/dm³ - 1,5 mmol/dm³, w zależności od rodzaju prowadzonych analiz.

Większość opisanych procesów prowadzono w reaktorach okresowych o objętości 400 ml. Po dodaniu roztworów reakcyjnych i adsorbentu mieszano wytrząsano próbki przy prędkości obrotowej 260 obrotów/min. Dla każdego ze stosowanych układów, pomiary przeprowadzono w sześciokrotnych powtórzeniach, a przedstawione w niniejszym opracowaniu dane stanowią wartość średnią z uzyskanych wyników. Czas trwania procesu adsorpcji był zależny od rodzaju przeprowadzanej analizy i dla prostych pomiarów jedno stężeniowych oraz podczas badań izoterm adsorpcji wynosił 60 minut. W przypadku przeprowadzania pomiarów kinetyki adsorpcji czas trwania procesu wydłużono do 90 min. Po zakończeniu procesu próbki analizowano przez pobranie od 1 do 10 cm³ klarownego roztworu (w zależności od stężenia) i po odpowiednim rozcieńczeniu i zakwaszeniu badano stężenie metali ciężkich w próbce przy użyciu spektrometru Atomowej Spektroskopii Absorpcyjnej SpectrAA 880 firmy *Varian*,

Pomiar parametrów kinetycznych procesu oraz izoterm adsorpcji

Analiza parametrów kinetycznych uwzględniała pomiar zgodności danych zarówno z modelem kinetyki pseudo-pierwszego jak i pseudo-drugiego rzędu. Ponadto, na podstawie stałej k_2 dla modelu kinetyki pseudo-drugiego rzędu, ustalono wartości parametru h zwanego początkową szybkością adsorpcji, dla każdego spośród analizowanych układów adsorpcyjnych. W celu określenia właściwości adsorpcyjnych obu rodzajów węgla, zarówno w obecności zewnętrznego pola EM jak i dla układów niemodyfikowanych, dla każdego spośród badanych układów określano zgodność wyników eksperymentalnych z modelami teoretycznymi izoterm adsorpcji. Stosowanymi w trakcie badań modelami adsorpcji były modele izoterm: Langmuira, Freundlicha, Langmuira-Freundlicha, Temkina oraz Dubinina-Raduszkiewicza. Wyznaczone wartości poszczególnych parametrów modelu uznawano za wiążące, w przypadku gdy współczynnik korelacji R^2 pomiędzy danymi eksperymentalnymi i wartościami wyznaczonymi teoretycznie przekraczał wartość 0,9.

3.3. Modyfikacja procesu adsorpcji przy użyciu zewnętrznego pola magnetycznego

W trakcie badań wstępnych skonstruowano rezonansowy generator przemiennego pola magnetycznego, o częstotliwości roboczej 137 kHz. Generator umożliwiał wytwarzanie szybkozmiennego pola magnetycznego, o wartości indukcji w centralnym punkcie cewki około 5 mT. Wartość ta jednak nie pozwalała na uzyskanie satysfakcjonujących rezultatów, w związku z czym, postanowiono nie stosować go podczas dalszych, właściwych badań. Zdaniem autora, stosowanie takiego generatora ma sens jedynie w przypadku generowania bardzo silnych zmiennych pól magnetycznych, trudnych ze względów ekonomicznych do wytworzenia w ramach niniejszej pracy. Dlatego też, wszelkie modyfikacje procesu adsorpcji, z zastosowaniem zewnętrznego pola magnetycznego, dokonywano wyłącznie przy użyciu trwałych magnesów neodymowych. Stosowanym w trakcie badań magnesami były spiekane magnesy pierścieniowe typu N38 produkowane przez firmę ENES. Wartość indukcji przy powierzchni magnesu wynosiła 517 mT, co oznacza nieco ponad 100 krotnie wyższą wartość niż w przypadku wspomnianego wcześniej generatora przemiennego pola magnetycznego.

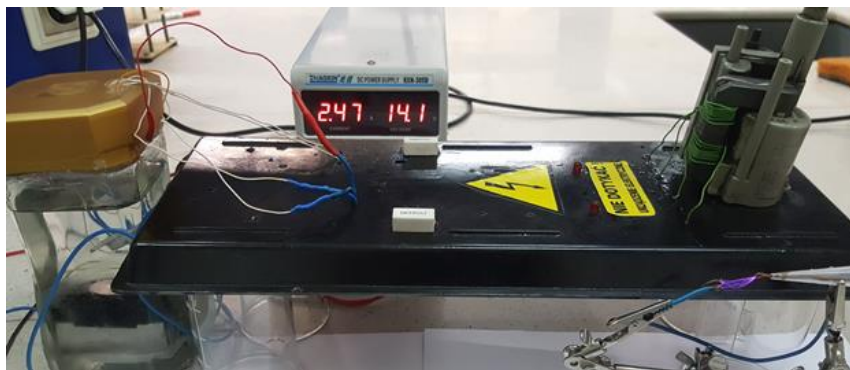
3.4. Modyfikacja procesu adsorpcji przy pomocy zewnętrznego pola elektrycznego

Dla realizacji celów pracy skonstruowano aparaturę, pozwalającą na wytworzenie odpowiedniego pola elektrycznego, pozwalającego na modyfikację procesów adsorpcji bez konieczności ingerowania w skład czy też pozostałe parametry układów. W tym celu zbudowano trzy różne generatory wysokiego napięcia, o różnych zakresach generowanych różnic potencjałów. Pierwszym rodzajem stosowanego generatora był prosty generator van de Graffa, dla którego oszacowano napięcie robocze generatora na poziomie 600 kV, opierając się o zależności długości iskry i napięcia roboczego (Zhao et al., 2002). Jednakże, próby praktycznego wykorzystania wspomnianego generatora na etapie badań wstępnych kończyły się niepowodzeniem, ze względu na fakt, że powstające wokół czaszy kolektora pole wpływało na wszystkie urządzenia elektryczne wokół, w tym również na mieszadła i wytrząsarki, powodując przepięcia wewnątrz instalacji i zaburzając ich pracę w stopniu, który uniemożliwiał całkowicie ich użytkowanie. Kolejnym rodzajem skonstruowanego generatora był generator Marxa zbudowany z układu prostych kondensatorów ceramicznych o pojemności 2,2 nF i napięciu ładowania 3000 V. Napięcie na wyjściu z generatora wynosiło 81 kV. Zdjęcie przedstawiające stosowany w trakcie badań generator Marxa zamieszczono na poniżej (Ryc.1).



Ryc.1. generator Marxa stosowany w procesach modyfikacji przy pomocy pola elektrycznego

Kolejnym rodzajem generatora WN stosowanym w trakcie właściwych analiz stosowano generator wysokiego napięcia oparty na układzie trafopowielacza FUH29V005 firmy Samsung, sterowanego na uzwojeniu wtórnym przy pomocy tranzystora 2N3055. Na rysunku 2 pokazano ostateczną wersję generatora wysokiego napięcia stosowanego w trakcie badań, dla którego uzyskiwane wyjściowe napięcie wynosiło około 25 kV.



Ryc.2. generator wysokiego napięcia ZVS w trakcie pracy

Ze względu na trudności związane z bezpośrednim pomiarem wysokich napięć i natężeń, przy jednoczesnej dużej zmienności gęstości prądu na uzwojeniu wtórnym generatora, pomiary te wykonywano przy pomocy metod pośrednich, takich jak metody elektrolityczne. Pomiar natężenia prądu, wykonano stosując 0,05 molowy roztwór azotanu miedzi jako elektrolitu.

3.5. Opracowanie wyników procesu i analiza statystyczna

Uzyskane w trakcie badań wyniki eksperymentalne, były następnie analizowane pod kątem istotności statystycznej. Oprócz podstawowych parametrów statystycznych takich jak odchylenie standardowe czy wartość średnia, przeprowadzono również testy analizy istotności statystycznej w oparciu o metodę analizy wariancji ANOVA, wykorzystując w tym celu oprogramowanie Statistica firmy Statsoft. Dlatego też, jeżeli w dalszej części pracy pojawia się w tekście wzmianka o zaobserwowaniu istotnych różnic pomiędzy dwoma omawianymi układami, oznacza to, że rzeczzone różnice uznano za istotne statystycznie na podstawie uzyskanych wartości F oraz p dla modelu. Założony stopień istotności statystycznej względem, którego oceniane były ewentualne różnice w wynikach końcowych badanych układów był równy $\alpha=0,05$, co jest dość często spotykaną wartością w większości opracowań z dziedziny nauk ścisłych.

4. Wyniki i dyskusja wyników

4.1. Parametry fizykochemiczne stosowanych węgla aktywnych

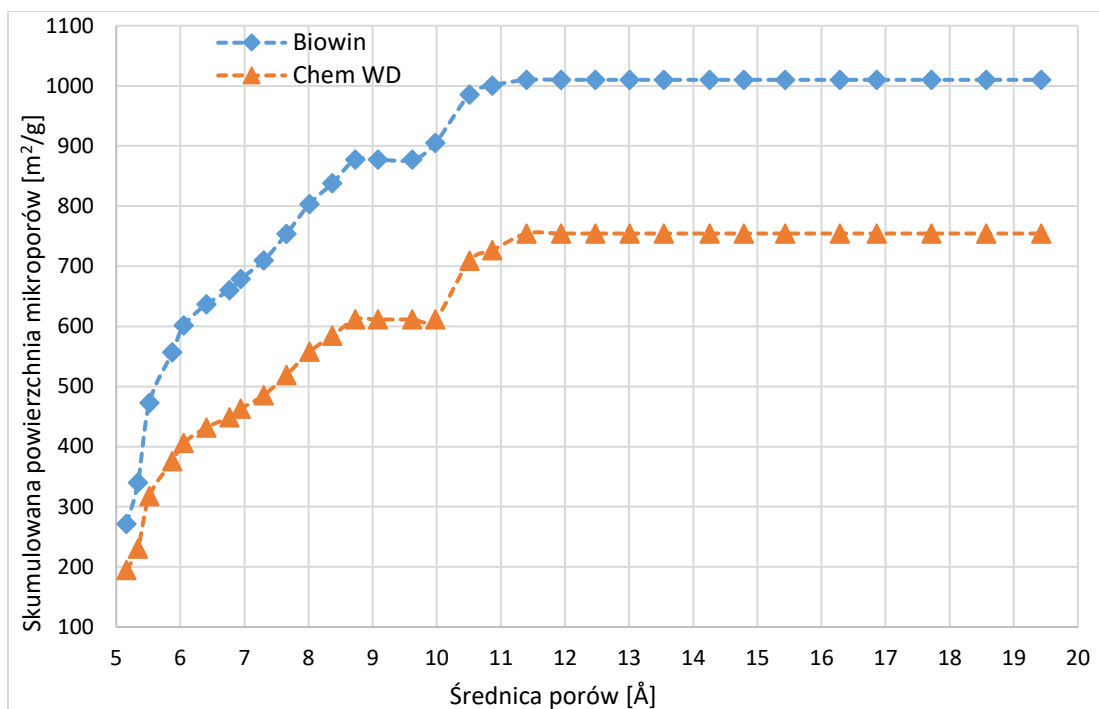
Parametry strukturalne oraz skład węgla aktywnych stosowanych w trakcie badań

Do podstawowych parametrów fizykochemicznych, jakie uwzględnia się podczas oceny przydatności danego adsorbentu można zaliczyć m.in.: całkowite objętości oraz powierzchnię porów, itp., tabelę z wspomnianymi parametrami przedstawiono poniżej.:

Tab.1. Wyznaczone właściwości strukturalne węgla aktywnych stosowanych w trakcie badań

Właściwości strukturalne		
Rodzaj badanego węgla aktywnego	Activesorb	Chem-WD
średnia szerokość porów [Å]	6.33	6.52
Całkowita powierzchnia porów [m ² /g]	1123.88	847.65
Średnia powierzchnia porów [m ² /g]	113.88	93.21
całkowita objętość porów [cm ³ /g]	0.457	0.352
Średnia objętość porów [cm ³ /g]	0.059	0.043
Powierzchnia właściwa (metodą jednopunktową BET) przy wartości P/P ₀ = 0.20084 [m ² /g]	1024.23	921.56
Powierzchnia BET [m ² /g]	994.83	903.78

Przedstawione w tabeli 1 dane wskazują na pewne istotne różnice pomiędzy analizowanymi rodzajami węgla aktywnego, w przypadku całkowitej powierzchni porów. Nie mniej, w przypadku pozostałych parametrów, różnice pomiędzy węglem Chem-WD oraz Activesorb są stosunkowo nieduże. Ze względu na wspomniane podobieństwo w przypadku większości parametrów fizycznych obu adsorbentów, można założyć, że mechanizm procesu adsorpcji metali powinien być podobny w przypadku obu typów węgla, z oczywistą nieco wyższą skutecznością węgla Activesorb, ze względu na jego sumaryczną większą powierzchnię porów. Przeprowadzono również analizy rozkładu wielkości mikroporów w przedziale średnic pomiędzy 0,5 a 2 nm, gdyż w tym właśnie zakresie dochodzi przede wszystkim do wiązania metali na powierzchni adsorbentu. Wspomniany rozkład powierzchni w mikroporach dla obu rodzajów węgla przedstawiono na wykresie poniżej (Ryc.3). Analiza wykresu przedstawionego wyraźnie wskazuje na zdecydowanie większą powierzchnię skumulowaną mikroporów w przypadku węgla *Activesorb*, uzyskiwanego z biomasy we wszystkich przedziałach wielkości mikroporów. Fakt ten może w istotny sposób rzutować na różnice w zdolnościach adsorpcyjnych obu rodzajów węgla, gdyż większa powierzchnia porów pozwala na wiązanie większej liczby cząsteczek na powierzchni adsorbentu, a tym samym, w przypadku adsorpcji fizycznej, należy spodziewać się wyższych wartości teoretycznej maksymalnej pojemności adsorpcyjnej w przypadku węgla firmy *Biowin*.



Ryc.3. Analiza rozkładu wielkości mikroporów dla obu rodzajów stosowanego węgla

Poza analizą strukturalną stosowanych w trakcie badań węgli aktywnych, przeprowadzono również analizę składu obu typów adsorbentów, zarówno w kontekście podstawowych pierwiastków budujących, a więc C, N, H, S, i O, jak również zawartości pierwiastków śladowych, takich jak metale ziem alkalicznych czy też metale ciężkie (tab.2).

Tab.2. Wyniki analizy elementarnej dla przeprowadzonej dla stosowanych węgli aktywnych

Nazwa próbki	N %	C %	H %	S %	O %
Chem-WD	p.p.o.	67,34	0,98	p.p.o.	10,33
Activesorb	p.p.o.	80,66	1,66	p.p.o.	2,38

*p.p.o. – poniżej poziomu oznaczalności

Analiza składowa dla podstawowych pierwiastków wykazała, że w przypadku węgla typu Chem-WD procentowa zawartość tlenu w jego strukturach jest prawie 5-krotnie wyższa niż w przypadku węgla typu Activesorb. W związku z powyższym, w tego typu materiale węglowym można spodziewać się znacznych ilości tlenków metali alkalicznych takich jak Na₂O, CaO, MgO, etc. Dodatkowo, przytoczone przypuszczenia zdają się potwierdzać dane przedstawione w tabeli poniżej, dotyczące zawartości wybranych metali w obu typach węgla aktywnego stosowanego w trakcie badań (Tab.3).

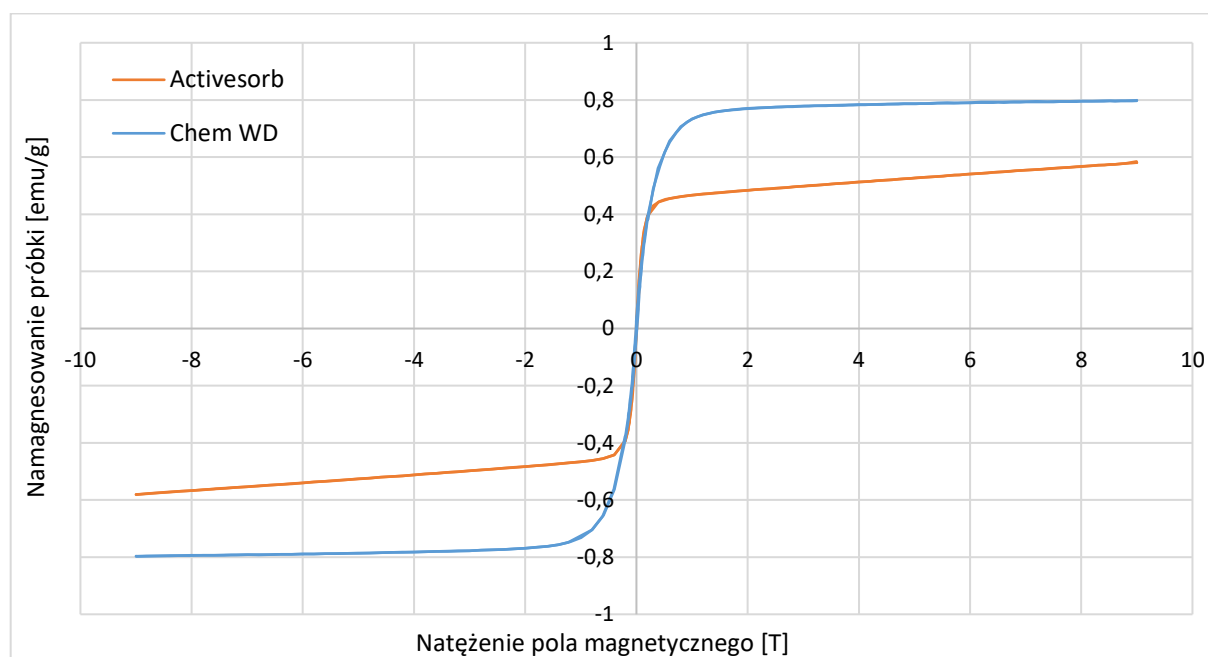
Tab.3. Zawartość wybranych metali w stosowanych adsorbentach

	Cu	Ni	Cd	Fe	Pb	Cr	Na	K	Mg	Ca	Zn
Jednostka	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Activesorb	12,73	2,59	0,407	220,6	1,32	1,63	397,67	6914	350,2	449,5	72,67
Chem-WD	26,22	32,48	0,562	7583,9	2,16	12,15	5885,57	22363	1207,8	4911,4	99,17

Najistotniejszym pierwiastkiem z pośród przebadanych metali, z punktu widzenia prowadzonych badań było żelazo, ponieważ jego zawartość wpływa bezpośrednio na właściwości magnetyczne materiału. W przypadku węgla *Chem-WD* wspomniana zawartość żelaza była ponad 34 razy wyższa niż w przypadku węgla *Activesorb*, dlatego też węgiel ten cechował się wyraźnymi właściwościami ferromagnetycznymi.

Wyniki pomiarów magnetycznych dla stosowanych adsorbentów

W celu potwierdzenia różnic we właściwościach magnetycznych stosowanych węgli, przeprowadzono analizy zmian namagnesowania adsorbentów w polu magnetycznym, a uzyskane wyniki przedstawiono na wykresie (Ryc.4).

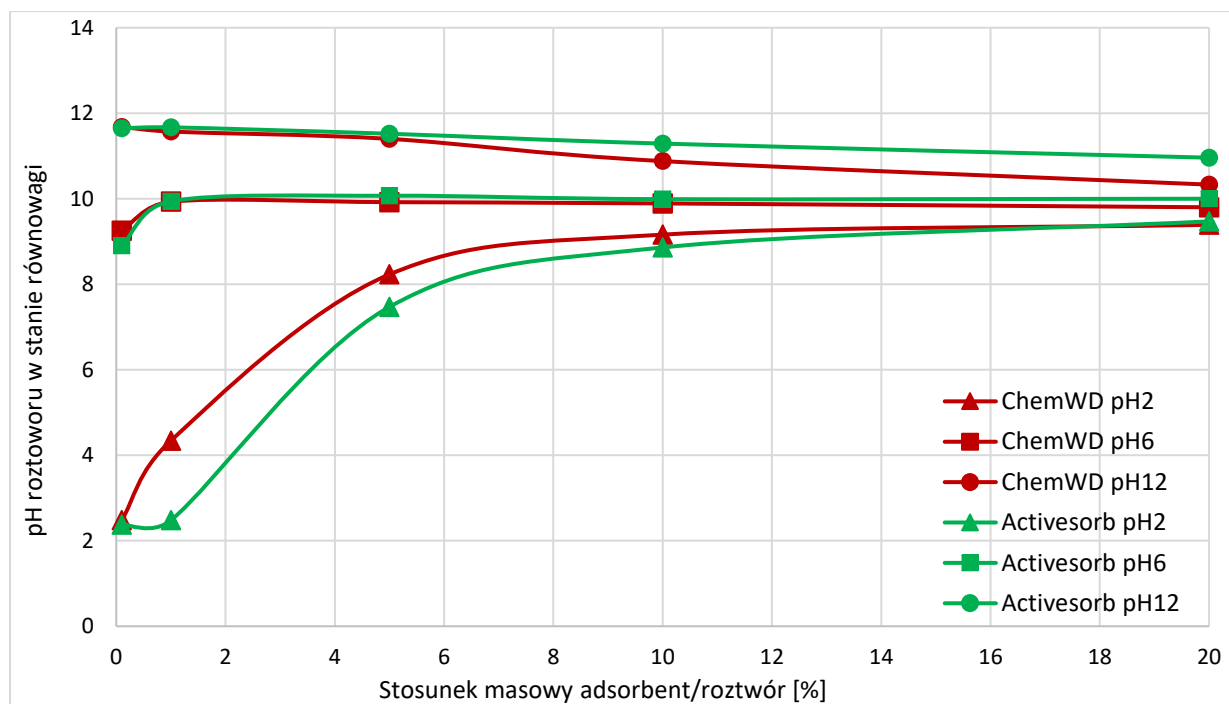


Ryc.1. Pomiar namagnesowania próbek w zależności od natężenia przyłożonego pola zewnętrznego, dla całego analizowanego zakresu H

Na podstawie przedstawionego wykresu, można zauważyć, że w przypadku węgla *Chem-WD* wysycenie magnetyczne nastąpiło przy natężeniu magnetycznym w okolicy 0,1 T. Z kolei dla próbki węgla *Activesorb* stwierdzono brak wyraźnego wysycenia próbki, co potwierdza silny wkład paramagnetyczny dla analizowanego adsorbentu. Wyznaczone wartości remanencji magnetycznych wynoszą 0,03 emu/g dla węgla typu *Chem-WD* oraz 0,019 emu/g dla węgla *Activesorb*. Dodatkowo, w oparciu o wspomniany wykres wyznaczono wartości koercji magnetycznej dla obu adsorbentów, uzyskując wartości równe 100 Oe (co odpowiada 7957,7 A/m) dla węgla *Chem-WD* oraz 497,5 Oe (co odpowiada 395,89 A/m) dla węgla *Activesorb*. Na podstawie wartości koercji węgiel *Activesorb* można zaliczyć do grupy ferromagnetyków miękkich, o ile można adsorbent ten charakteryzować w ten sposób, ze względu na brak wysycenia magnetycznego. Z kolei węgiel *Chem-WD* mieści się w górnej granicy przedziału tzw. ferromagnetyków półtwardych, do których zalicza się materiały magnetyczne dla których wyznaczone wartości koercji wynoszą od 1 do 10 kA/m (Herzer, 1995; Suzuki et al., 1998).

Wyniki pomiarów punktu ładunku zerowego (PZC)

Na wykresie poniżej (Ryc.5) przedstawiono wyniki analiz PZC dla obu rodzajów węgla uzyskane przy pomocy metody Schwarz'a.



Ryc.5.. Wyniki pomiarów PZC dla obu rodzajów węgla aktywnego przy pomocy metody Schwarz'a

Uzyskane wyniki przy wskazują na wartości parametru PZC dla obu rodzajów węgla na poziomie pH równego 10. Powtórzenie analiz przy pomocy metody dryfu pH przyniosło niemal identyczne rezultaty. Można więc założyć, że średni ładunek powierzchniowy dla obu rodzajów adsorbentu jest taki sam i nie powinien on wpływać na wyniki procesu adsorpcji, a tym samym zafałszowywać wyników przez ewentualny związek między ładunkiem powierzchniowym a podatnością adsorbentu na modyfikację procesu przy pomocy pola EM.

4.2. Adsorpcja metali na węglach bez udziału modyfikacji zewnętrznym polem EM

Wpływ pH na skuteczność procesów adsorpcji

Przed przystąpieniem do właściwych analiz skuteczności procesów adsorpcji w poszczególnych układach badawczych, zbadano wpływ początkowej wartości pH stosowanych roztworów metali na skuteczność procesów adsorpcji. Uzyskano wyniki wskazujące na wyraźną podatność procesów na zmiany pH mieszaniny reakcyjnej. Dla węgla Activesorb przy początkowej wartości pH równej 2, usunięcie metali było niższe w porównaniu z wartościami uzyskanymi przy pH 6 o 80,6%; 70,4% i 89,6% odpowiednio dla niklu, kadmu oraz miedzi. Dla węgla Chem-WD procentowe różnice w usunięciu metali pomiędzy układami o analogicznym pH początkowym 2 oraz 6 wynosiły kolejno 76,3%; 79,5% oraz 67,1% odpowiednio dla procesów adsorpcji niklu, kadmu i miedzi. Tak duża

różnica w skuteczności usunięcia metali przy różnych wartościach początkowych pH, zarówno w przypadku węgla Activesorb jak i Chem-WD, jest często spotykana w przypadku procesów adsorpcji, zwłaszcza jeśli dominującym mechanizmem jest mechanizm adsorpcji fizycznej (Onundi et al., 2010; Rajczykowski and Loska, 2016; Shen et al., 2017).

Adsorpcja metali w układach niemodyfikowanych

W celu właściwej oceny wpływu zastosowania obu rodzajów pola EM, zarówno w pierw dokonano szczegółowej analizy procesów adsorpcji wybranych metali dla obu rodzajów węgla aktywnego, bez dodatkowych modyfikacji układu. Zbiorczą tabelę przedstawiającą najważniejsze parametry analizowanych modeli izoterm adsorpcji dla każdego spośród badanych metali na węglu Activesorb, przedstawiono poniżej (Tab.4.).

Tab.4. Parametry modeli adsorpcyjnych w układach niemodyfikowanych na węglu typu Activesorb

Rodzaj izotermy	Parametr	Jednostka	Usuwany metal		
			Miedź	Kadm	Nikiel
Izoterma Langmuira	R^2	-----	0,959	0,957	0,987
	q_{\max}	[mg/g]	12,287	16,511	11,787
	K_L	[dm ³ /mg]	0,051	0,074	0,038
Izoterma Freundlicha	R^2	-----	0,903	0,987	0,932
	K_f	$\left[\frac{mg}{g} \times \left(\frac{mg}{dm^3}\right)^{\frac{1}{n}}\right]$	1,532	2,354	1,018
	n	-----	2,273	2,221	2,077
Izoterma Temkina	R^2	-----	0,927	0,931	0,982
	b	-----	997,94	892,97	1038,9
	A_T	[dm ³ /g]	0,669	1,649	0,389
Izoterma Langmuira-Freundlicha	R^2	-----	0,964	0,970	0,996
	q_{\max}	[mg/g]	10,799	18,301	8,962
	K_L	[dm ³ /mg]	0,066	0,054	0,056
	n	-----	1,130	0,857	1,386
Izoterma Dubinina-Raduszkiewicza	R^2	-----	0,929	0,605	0,944
	q_{\max}	[mg/g]	9,355	9,536	7,721
	β	[mol ² /kJ ²]	0,532	0,021	0,668
	E	[kJ/mol]	0,969	4,880	0,865

Przedstawione wyniki wskazują na dobre dopasowania modeli teoretycznych do danych eksperymentalnych dla prawie wszystkich układów analizowanych w trakcie badań. Szczególnie istotna jest wysoka zgodność z modelami adsorpcji Langmuira oraz Langmuira-Freundlicha, co pozwala na wyznaczenie wartości teoretycznej całkowitej pojemności adsorpcyjnej badanych sorbentów. Uzyskane maksymalne pojemności sorpcyjne węgla Activesorb dla miedzi, niklu oraz kadmu wynoszą odpowiednio: 10,799; 8,962 i 18,301 mg/g. Ze względu na duże różnice w masie atomowej analizowanych metali zasadnym wydaje się porównanie wspomnianych pojemności sorpcyjnych w przeliczeniu na mmol substancji. Tak więc maksymalna pojemność monowarstwy adsorpcyjnej wyrażona w mmol/g adsorbentu wynosi 0,170; 0,152 oraz 0,163 odpowiednio dla miedzi, niklu i kadmu. Skuteczność sorpcyjna analizowanego węgla jest więc dla miedzi, choć obserwowane różnice można uznać za stosunkowo niewielkie, co z kolei dobrze tłumaczy podobny przebieg i zbliżone wartości wszystkich parametrów poszczególnych izoterm adsorpcji. Tak wysokie podobieństwo wyników molowego usunięcia metali, wskazuje na brak specyficznych wiązań, charakterystycznych dla procesów chemisorpcji czy też procesów jonowymiennych. Jest to więc kolejny dowód na fizyczny charakter procesu adsorpcji badanych metali na węglu Activesorb. W kolejnej tabeli przedstawiono analogiczne wyniki uzyskane tym razem dla węgla Chem-WD (Tab.5.).

Tab.5. Zebrane wartości parametrów dla poszczególnych modeli izoterm adsorpcji dla węgla Chem-WD

Rodzaj izotermy	Parametr	Jednostka	Usuwany metal		
			Miedź	Kadm	Nikiel
Izoterma Langmuira	R^2	-----	0,795	0,862	0,992
	q_{\max}	[mg/g]	6,33	8,528	4,023
	K_L	[dm ³ /mg]	0,047	0,507	0,1069
Izoterma Freundlicha	R^2	-----	0,688	0,623	0,943
	K_f	$\left[\frac{mg}{g} \times \left(\frac{mg}{dm^3}\right)^{\frac{1}{n}}\right]$	0,686	6,040	0,9302
	n	-----	0,463	0,072	0,3251
Izoterma Temkina	R^2	-----	0,824	0,647	0,988
	b	-----	1499	4208	3066
	A_T	[dm ³ /g]	0,308	21702	1,284
Izoterma Langmuira-Freundlicha	R^2	-----	0,795	0,999	0,994
	q_{\max}	[mg/g]	6,32	8,169	4,273
	K_L	[dm ³ /mg]	0,047	0,235	0,092
	n	-----	0,993	3,061	0,8819

Izoterma Dubinina-Raduszkiewicza	R^2	-----	0,946	0,979	0,787
	q_{max}	[mg/g]	4,76	8,264	3,154
	β	[mol ² /kJ ²]	0,449	0,060	0,105
	E	[kJ/mol]	1,055	2,887	2,182

Podobnie jak w przypadku adsorpcji na węglu Activesorb, zasadnym wydaje się wyznaczenie wspomnianych pojemności sorpcyjnych w odniesieniu do molowych usunięć poszczególnych metali. W takiej sytuacji uzyskane wartości q_{max} dla modelu izotermy adsorpcji Langmuira-Freundlicha wynoszą 0,0995; 0,0728 i 0,0727 mmol/dm³, odpowiednio dla miedzi, niklu i kadmu. Ostatecznie można więc założyć, że największą pojemność sorpcyjną węgiel Chem-WD wykazywał względem procesów usuwania miedzi. Dodatkowo, niemalże identyczne wartości maksymalnej pojemności sorpcyjnej zaobserwowane dla niklu oraz kadmu, zdają się potwierdzać bardzo zbliżone zachowania obu tych metali, co było widoczne przez podobne dopasowania i przebiegi analizowanych modeli izoterm adsorpcji. Analiza danych zawartych w tabelach 7 i 8 pozwala zauważyć, że współczynniki korelacji liniowej R^2 dla niemalże wszystkich modeli oraz analizowanych metali były zdecydowanie wyższe dla węgla Activesorb. Może to oznaczać, że podstawowe założenia, wspólne dla wszystkich stosowanych izoterm adsorpcji są, w większym stopniu spełnione właśnie w przypadku węgla Activesorb. Kolejną cechą są znaczące różnice w energii adsorpcji wyznaczonych w oparciu o model izotermy Dubinina-Raduszkiewicza. Dla węgla Chem-WD wspomniane energie wiązania były zdecydowanie wyższe (nie licząc kadmu, dla którego współczynnik korelacji w przypadku węgla Activesorb był zdecydowanie zbyt niski). Fakt ten może oznaczać, że w procesach adsorpcji metali na węglu Chem-WD biorą udział nie tylko oddziaływania Van der Waals'a lecz również wyżej energetyczne oddziaływania, takie jak chociażby wiązania wodorowe, czy koordynacyjne.

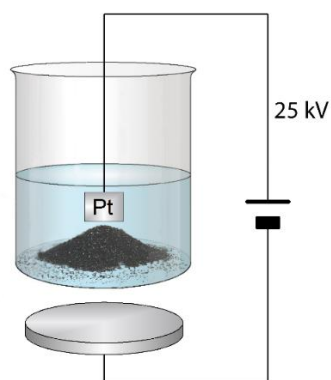
4.3. Modyfikacje procesu adsorpcji przy użyciu pola elektrycznego

Kolejnym etapem badań, było ustalenie jaki wpływ na zachowanie się układów będzie miało przyłożenie do nich dodatkowego, silnego zewnętrznego pola elektrycznego, generowanego przy pomocy różnego rodzaju generatorów wysokiego napięcia. Analizy te rozpoczęto od użycia jako adsorbentu węgla Activesorb i na tym właśnie rodzaju węgla aktywnego wykonano badania wstępne mające na celu ustalenie odpowiedniej metodyki i przede wszystkim sposobu przyłożenia pola elektrycznego do reaktorów. Podstawowym problemem związanym z zastosowaniem tego rodzaju modyfikacji jest konieczność odpowiedniej izolacji całego układu wraz z przewodami łączącymi generator wysokiego napięcia z układem reakcyjnym. Ponadto, w przypadku gdy reaktory mieszane są za pomocą wytrząsarki laboratoryjnej, tak jak miało to miejsce w przedstawionych badaniach, istnieje istotne ryzyko uszkodzenia elementów elektronicznych w skutek powstawania przepięć, wyładowań łukowych czy też po prostu samej obecności silnego

pola elektrycznego które może wpływać m.in. na pracę tranzystorów w układach scalonych (Vinson and Liou, 1998). W związku z powyższym, przed przystąpieniem do właściwych analiz wykonano szereg próbnych badań aby ustalić optymalną orientację źródeł pola elektrycznego względem reaktora.

Wpływ pola elektrycznego na proces adsorpcji na węglu Activesorb

W celu uniknięcia problemów z zachodzeniem procesów elektrodowych, utrudniających analizę wpływu samego pola na procesy sorpcyjne, postanowiono zmodyfikować układ przez pozostawienie w reaktorze tylko jednej elektrody i jednocześnie umieszczenie elektrody przeciwnej, bezpośrednio pod dnem naczynia reakcyjnego. Tym sposobem roztwór wraz z zawartym w nim węglem aktywnym był silnie naładowany, lecz nie następował przepływ prądu pomiędzy dodatnio naładowaną elektrodą zanurzoną w tymże roztworze i obudową platformy mieszającej. Zastosowane rozmieszczenie elektrod w reaktorach przedstawiono schematycznie na rysunku poniżej (Ryc.6.).



Ryc.6. Reaktor przepływowy z umieszczonymi prostopadłymi źródłami pola EM

Dokładne parametry wszystkich stosowanych izoterm adsorpcji dla poszczególnych metali zebrano w tabeli poniżej (Tab.6.). Analizując wyniki zebrane w poniższej tabeli można zauważyć, że zmiany w podstawowych parametrach procesu adsorpcji wynikające z zastosowania zewnętrznego pola elektrycznego, z pominięciem procesów elektrodowych można uznać, za pomijalnie małe. Z drugiej jednak strony, dla niemalże wszystkich modeli i układów zaobserwowano istotny spadek współczynnika korelacji pomiędzy stosowanymi modelami izoterm adsorpcji i wynikami doświadczalnymi. Niemniej, występowanie wspomnianych rozbieżności, zdaje się nie mieć istotnego wpływu na ogólną wydajność procesu adsorpcji mierzoną jako teoretyczna pojemność monowarstwy adsorpcyjnej, czy też energia adsorpcji D-R. Porównanie wyników zebranych w tabelach 4 i 6 pokazuje, że różnica w teoretycznej maksymalnej pojemności monowarstwy adsorpcyjnej liczona w oparciu o modele izoterm Langmuira wynosi -3,6%; 3,9% oraz 1,4% odpowiednio dla miedzi, kadmu i niklu.

Tab.6. Wartości parametrów izoterm adsorpcji w układach modyfikowanych polem elektrycznym (Activesorb)

Rodzaj izotermy	Parametr	Jednostka	Usuwany metal		
			Miedź	Kadm	Nikiel
Izoterma Langmuira	R^2	-----	0,935	0,928	0,972
	q_{\max}	[mg/g]	11,86	17,16	11,96
	K_L	[dm ³ /mg]	0,056	0,069	0,035
Izoterma Freundlicha	R^2	-----	0,852	0,944	0,906
	K_f	$\left[\frac{mg}{g} \times \left(\frac{mg}{dm^3}\right)^{\frac{1}{n}}\right]$	1,642	2,388	1,046
	n	-----	2,392	2,176	2,028
Izoterma Temkina	R^2	-----	0,906	0,886	0,968
	b	-----	993,5	849,5	927,2
	A_T	[dm ³ /g]	0,645	1,561	0,346
Izoterma Langmuira-Freundlicha	R^2	-----	0,950	0,838	0,993
	q_{\max}	[mg/g]	9,96	12,49	9,35
	K_L	[dm ³ /mg]	0,074	0,109	0,056
	n	-----	1,621	2,158	1,617
Izoterma Dubinina-Raduszkiewicza	R^2	-----	0,928	0,560	0,959
	q_{\max}	[mg/g]	9,34	9,74	8,28
	β	[mol ² /kJ ²]	0,570	0,020	0,810
	E	[kJ/mol]	0,937	4,879	0,786

Wpływ pola elektrycznego na proces adsorpcji na węglu Chem-WD

Kolejne analizy związane z modyfikacjami układów adsorpcyjnych przy pomocy pola elektrycznego przeprowadzono dla węgla Chem-WD, stosując jednocześnie orientację elektrod analogiczną do opracowanej we wstępnej fazie badań dla węgla aktywnego Activesorb. Parametry wszystkich zastosowanych modeli izoterm adsorpcji, przedstawiono w formie tabeli zbiorczej (Tab.7.). Analiza przedstawionych danych pozwala stwierdzić, że modelami, które najlepiej opisywały proces adsorpcji poszczególnych metali na węglu Chem-WD był model izotermy Dubinina-Raduszkiewicza w przypadku miedzi, Langmuira-Freundlicha dla procesów usuwania kadmu oraz Langmuira i Langmuira-Freundlicha dla niklu. Tak więc, zastosowanie modyfikacji układu w postaci silnego zewnętrznego pola elektrycznego nie wpłynęło w istotny sposób na zmianę mechanizmu procesu adsorpcji, gdyż identyczne modele opisywały z podobnymi rezultatami układy niemodyfikowane (Tab.5.).

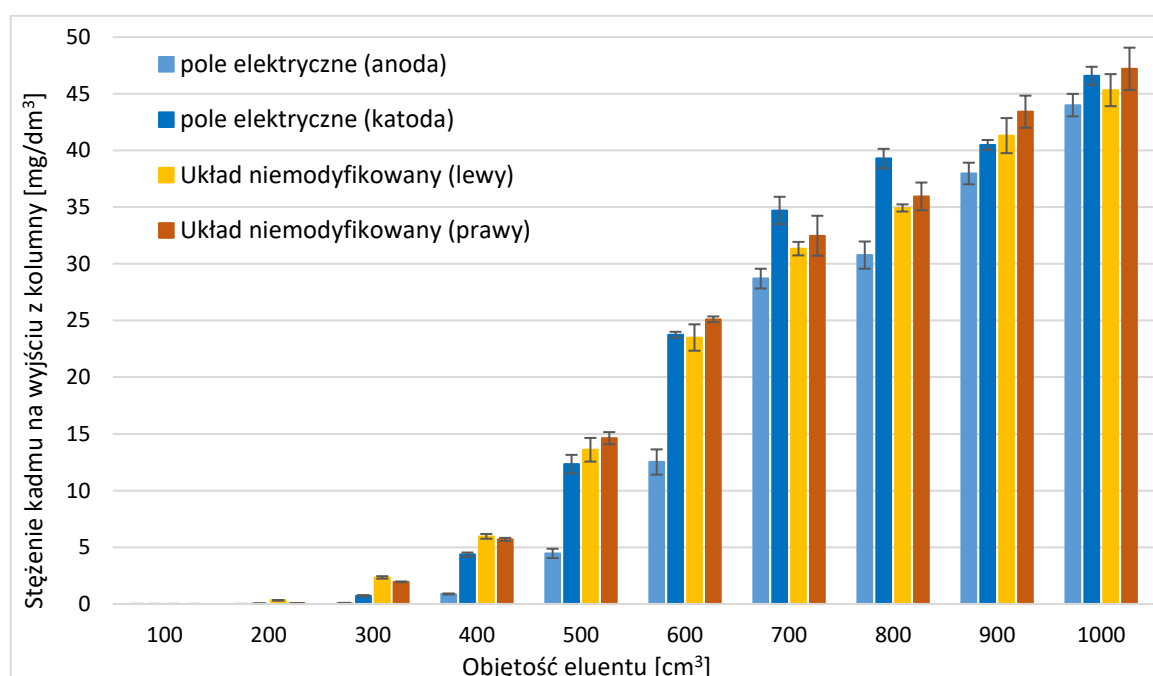
Tab.7. Parametry wybranych modeli adsorpcji w układach modyfikowanych polem elektrycznym na węglu Chem-WD w 20°C

Rodzaj izotermy	Parametr	Jednostka	Usuwany metal		
			Miedź	Kadm	Nikiel
Izoterma Langmuira	R ²	-----	0,802	0,866	0,990
	q _{max}	[mg/g]	6,459	8,561	4,007
	K _L	[dm ³ /mg]	0,045	0,487	0,107
Izoterma Freundlicha	R ²	-----	0,697	0,651	0,930
	K _f	$\left[\frac{mg}{g} \times \left(\frac{mg}{dm^3} \right)^{\frac{1}{n}} \right]$	0,672	5,923	0,937
	n	-----	2,129	12,836	3,097
Izoterma Temkina	R ²	-----	0,833	0,674	0,980
	b	-----	1453,9	3931,5	3012,19
	A _T	[dm ³ /g]	0,300	9004,5	1,270
Izoterma Langmuira-Freundlicha	R ²	-----	0,881	0,984	0,942
	q _{max}	[mg/g]	4,818	8,178	4,116
	K _L	[dm ³ /mg]	0,081	0,222	0,101
	n	-----	1,732	3,162	0,942
Izoterma Dubinina-Raduszkiewicza	R ²	-----	0,945	0,967	0,796
	q _{max}	[mg/g]	4,801	8,272	3,134
	β	[mol ² /kJ ²]	0,461	0,059	0,101
	E	[kJ/mol]	1,041	2,911	2,224

Reasumując, uzyskane wyniki pozwalają stwierdzić, że modyfikacja układu przy pomocy zewnętrznego pola elektrycznego nie wpływała w istotny sposób na zmianę mechanizmu czy też wydajności procesów adsorpcji przeprowadzanych na powierzchni węgla Chem-WD. Niewielkie różnice w całkowitej teoretycznej pojemności monowarstwy adsorpcyjnej, wyliczone na podstawie najlepiej dopasowanych modeli dla poszczególnych metali wynosiły 1,07%; 0,11% i 0,4% odpowiednio dla miedzi, kadmu oraz niklu. Tak więc podobnie jak w przypadku węgla Activesorb, także dla drugiego spośród stosowanych węgli aktywnych nie zaobserwowano istotnego wpływu badanego pola, zarówno na skuteczność usunięcia i teoretyczną pojemność sorpcyjną względem badanych metali.

Modyfikacje procesów adsorpcji przy użyciu pola elektrycznego w reaktorach przepływowych

Analizę wpływu pola elektrycznego powtórzono dla układów w reaktorach ciągłych, gdzie adsorbent został upakowany wewnątrz akrylowej kolumny, zakończonej trójnikiem, która rozdzielała eluent na dwa identyczne strumienie objętościowe. Elektrody będące źródłem pola umieszczono na zewnątrz kolumny w orientacji równoległej do przepływu i zgodnej z układem trójnika, dzięki czemu, jeżeli następowała powolna migracja i zagęszczanie się jonów metali przy jednej ze ścianek reaktora, efekt ten był widoczny przez różnicę stężeń pomiędzy otrzymywanymi na wyjściu strumieniami eluentu. Przed przeprowadzeniem procesu adsorpcji, kolumnę z adsorbentem kondycjonowano przepłukując ją 500 ml wody. Spośród analizowanych metali, największe różnice w stężeniach metalu na wyjściu z reaktora zaobserwowano w przypadku adsorpcji kadmu. Poniżej przedstawiono wykres obrazujący zmiany w strumieniach na wyjściu z reaktora w procesach usuwania kadmu o stężeniu początkowym 47 [mg/g] na węglu Activesorb (Ryc.7).



Ryc.2. Usunięcie kadmu w reaktorach ciągłych przy użyciu węgla Activesorb w układach niemodyfikowanych oraz modyfikowanych polem elektrycznym

W przypadku układów niemodyfikowanych stężenie kadmu w obu strumieniach wyjściowych z reaktora nie różniło się z reguły o więcej niż kilka procent. Dla układów modyfikowanych zewnętrznym polem elektrycznym różnice te w początkowych etapach procesu wynosiły nawet 80%. Dla węgla Chem-WD poczyniono analogiczne obserwacje, a istotna statystycznie różnica w stężeniach na wyjściu z reaktora utrzymywała się od momentu przebiccia kolumny aż do uzyskania około 900 ml eluentu na wyjściu z reaktora. Dla układów modyfikowanych, uśredniona różnica w 6 powtórzeniach wynosiła nawet 35%, podczas gdy w przypadku braku modyfikacji zewnętrznym polem elektrycznym, wartość ta nie przekraczała 5%. Pomimo wspomnianych różnic, sumaryczne usunięcie kadmu przy użyciu układów modyfikowanych i niemodyfikowanych nie różniło się o więcej niż kilka procent i podobnie jak w przypadku reaktorów okresowych, uznano, że

różnice te nie są na tyle duże, by można było założyć istotny wpływ pola elektrycznego na sumaryczną wydajność procesu adsorpcji.

4.4. Modyfikacje przy pomocy stałego pola magnetycznego

Wpływ pola magnetycznego na procesy adsorpcji na węglu Activesorb

Uzyskane wyniki izoterm adsorpcji dla układów modyfikowanych polem magnetycznym, na węglu Activesorb przedstawiono w tabeli poniżej (Tab.8.).

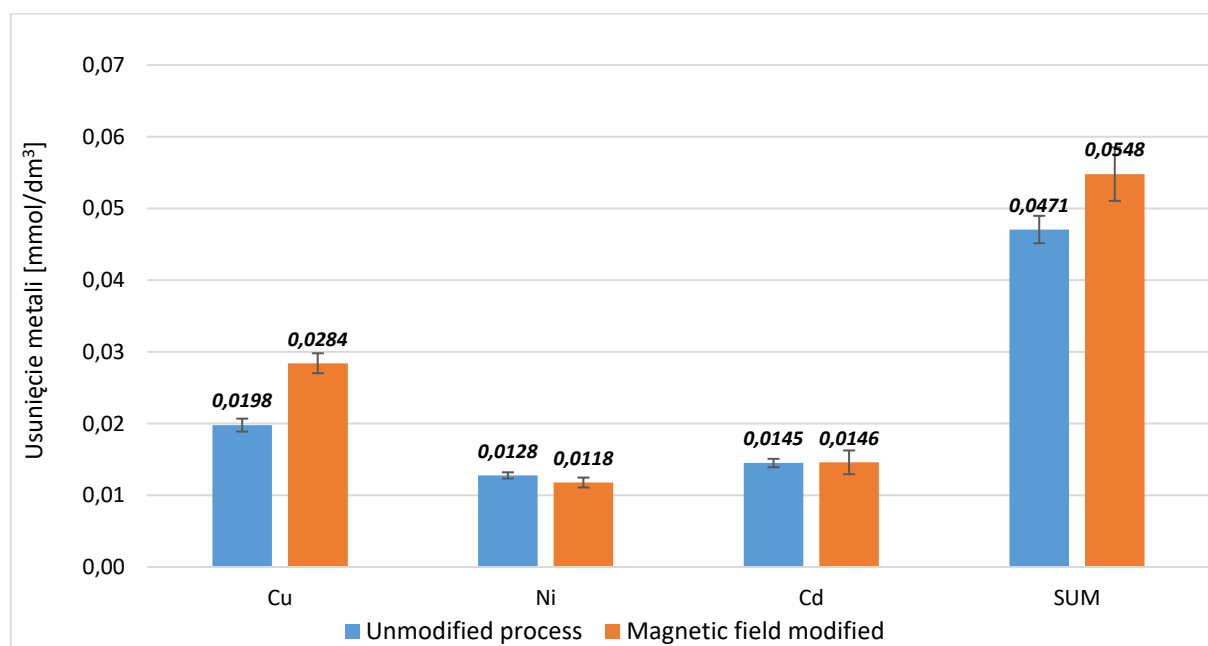
Tab.8. Wartości parametrów izoterm adsorpcji w układach modyfikowanych polem magnetycznym na węglu Activesorb

Rodzaj izotermy	Parametr	Jednostka	Usuwany metal		
			Miedź	Kadm	Nikiel
Izoterma Langmuira	R^2	-----	0,973	0,973	0,991
	q_{\max}	[mg/g]	11,729	17,153	10,012
	K_L	[dm ³ /mg]	0,056	0,068	0,043
Izoterma Freundlicha	R^2	-----	0,910	0,989	0,933
	K_f	$\left[\frac{mg}{g} \times \left(\frac{mg}{dm^3}\right)^{\frac{1}{n}}\right]$	1,577	2,334	1,084
	n	-----	2,334	2,163	2,184
Izoterma Temkina	R^2	-----	0,951	0,937	0,985
	b	-----	1030,9	836,8	1129,8
	A_T	[dm ³ /g]	0,712	1,489	0,452
Izoterma Langmuira-Freundlicha	R^2	-----	0,979	0,981	0,997
	q_{\max}	[mg/g]	10,309	18,362	8,654
	K_L	[dm ³ /mg]	1,329	0,058	0,059
	n	-----	0,073	0,850	1,307
Izoterma Dubinina-Raduszkiewicza	R^2	-----	0,950	0,845	0,942
	q_{\max}	[mg/g]	9,073	11,927	7,377
	β	[mol ² /kJ ²]	0,483	0,199	0,598
	E	[kJ/mol]	1,017	1,585	0,914

Zmiany w wartościach przedstawionych parametrów dla analizowanych metali, w porównaniu do układów niemodyfikowanych (Tab.4.) są mało znaczące. Największa różnica pomiędzy układami niemodyfikowanymi i modyfikowanymi polem magnetycznym, występowały w przypadku izoterm adsorpcji Dubinina-Raduszkiewicza dla procesów adsorpcji kadmu. Niemniej, nawet znacznie wyższa zgodność modelu dla układów modyfikowanych, zdaje się być niewystarczająca, aby stwierdzić jakiegokolwiek zmiany w mechanizmie procesu, gdyż współczynnik R^2 ciągle jest zdecydowanie niższy niż 0,95, co powszechnie uznaje się za wystarczającą wartość do stwierdzenia dobrej korelacji wyników eksperymentalnych oraz wartości teoretycznych, wyprowadzonych w oparciu o stosowany model.

Wpływ pola magnetycznego na procesy adsorpcji na węglu Chem-WD

Kluczowym etapem badań, było zastosowanie modyfikacji układu przy pomocy pola magnetycznego, dla ferromagnetycznego węgla Chem-WD. Wykazano, że dla stosunkowo niewielkich stężeń równowagowych, obserwowane zmiany w skuteczności procesu adsorpcji, pod wpływem pola magnetycznego, mogą być bardzo wyraźne (Ryc.8.).



Ryc.8.. Zmiany wywołane przyłożeniem zewnętrznego pola elektrycznego do układu reakcyjnego przy stężeniu początkowym równym 0,5 mmol/dm³ (Rajczykowski and Loska, 2018)

Na wykresie widać wyraźny, stymulujący wpływ zewnętrznego pola magnetycznego na procesy adsorpcji miedzi. Ponadto, dzięki zastosowaniu równomolowych stężeń dla każdego z analizowanych metali, możliwe było bezpośrednie porównanie wpływu wspomnianego pola na każdy z metali. W celu lepszego scharakteryzowania różnic zachodzących pod wpływem pola magnetycznego, przeprowadzono analizy zgodności wyników z podstawowymi modelami izoterm a wyniki zebrano w tabeli poniżej (Tab.9.).

Tab.9. Wartości parametrów izoterm adsorpcji w układach modyfikowanych polem magnetycznym na węglu Chem-WD

Rodzaj izotermy	Parametr	Jednostka	Usuwany metal		
			Miedź	Kadm	Nikiel
Izoterma Langmuira	R^2	-----	0,678	0,985	0,985
	q_{\max}	[mg/g]	5,06	8,373	3,556
	K_L	[dm ³ /mg]	0,076	0,656	0,1421
Izoterma Freundlicha	R^2	-----	0,732	0,873	0,834
	K_f	$\left[\frac{mg}{g} \times \left(\frac{mg}{dm^3} \right)^{\frac{1}{n}} \right]$	0,918	6,205	1,0415
	n	-----	0,363	0,065	0,2742
Izoterma Temkina	R^2	-----	0,659	0,887	0,916
	b	-----	1955	4787	3597
	A_T	[dm ³ /g]	0,491	138668	1,834
Izoterma Langmuira-Freundlicha	R^2	-----	0,678	0,986	0,977
	q_{\max}	[mg/g]	4,99	8,306	3,357
	K_L	[dm ³ /mg]	0,078	0,555	0,157
	n	-----	0,998	1,149	1,2236
Izoterma Dubinina-Raduszkiewicza	R^2	-----	0,862	0,956	0,831
	q_{\max}	[mg/g]	4,22	8,127	2,915
	β	[mol ² /kJ ²]	0,2978	0,0413	0,0765
	E	[kJ/mol]	1,296	3,479	2,556

Analiza danych zawartych w tabeli 9 wskazuje na wyraźny wpływ pola magnetycznego na zmianę parametrów procesów adsorpcji. Zmiany te dotyczą przede wszystkim adsorpcji miedzi, efekt ten zgadza się z jednostkowymi zmianami usunięcia przy niskich stężeniach równowagowych (Ryc.8.). W przypadku procesów adsorpcji miedzi, pojemność monowarstwy adsorpcyjnej zmalała o około 20%. Niemniej może być to spowodowane nie tyle rzeczywistym spadkiem omawianego parametru, co raczej pogorszenia stopnia korelacji omawianych modeli a tym samym zafałszowania wartości uzyskiwanych parametrów. Kolejnym aspektem zmian wywołanych obecnością zewnętrznego pola magnetycznego są zmiany w procesach adsorpcji niklu. Pojemności monowarstwy adsorpcyjnej w układach modyfikowanych polem magnetycznym dla procesów adsorpcji niklu były nawet o 15% niższe w porównaniu z układami niemodyfikowanymi.

Zmiany kinetyki adsorpcji i parametrów termodynamicznych pod wpływem pola magnetycznego

Ponadto, w pracy wykonano również dodatkowe analizy związane ze zmianami kinetyki adsorpcji miedzi oraz niklu pod wpływem działania zewnętrznego pola magnetycznego, dowodząc, że wspomniane modyfikacje mogą zwiększyć początkową szybkość adsorpcji miedzi nawet o 20%. Z kolei w przypadku adsorpcji niklu wzrost początkowej szybkości reakcji pod wpływem pola magnetycznego był prawie dwukrotny. W miarę upływu czasu kinetyki adsorpcji w układach modyfikowanych i niemodyfikowanych oscylowały wokół podobnych wartości, jednakże, w początkowym etapie procesu różnice te były bardzo wyraźne.

Kolejnym istotnym etapem badań było wykazanie, że zastosowanie modyfikacji magnetycznych na węglu Chem-WD może prowadzić do zwiększenia zmiany entropii procesu o prawie 50%. Wynik ten dotyczył procesów adsorpcji miedzi, gdyż w przypadku adsorpcji niklu obserwowano odwrotny efekt, gdyż pod wpływem pola magnetycznego następował niewielki spadek a nie wzrost zmiany entropii. Wziąwszy pod uwagę że w obu wypadkach zmiany entropii były dodatnie, można założyć, że obecność pola magnetycznego jest energetycznie korzystna w przypadku procesów adsorpcji niklu oraz niekorzystna dla procesów adsorpcji miedzi. Niemniej, wspomniane zmiany w parametrach termodynamicznych i kinetyce adsorpcji nie zmieniają faktu, że sumaryczna skuteczność procesów adsorpcji miedzi pod wpływem pola magnetycznego jest wyższa, a wspomniane modyfikacje zdają się stanowić dobrą alternatywę dla metod modyfikacji chemicznych.

5. Wnioski

W wyniku przeprowadzonych badań oraz odpowiedniej teoretycznej i statystycznej interpretacji uzyskanych wyników wysnuto następujące wnioski, dotyczące wspomaganie procesów adsorpcji metali ciężkich na powierzchni wybranych adsorbentów, przy pomocy pól EM:

- Skuteczność usunięcia metali dla badanych adsorbentów była silnie zależna od pH mieszaniny reakcyjnej i rosła wraz ze wzrostem pH, co wynikało z wysokiej wartości PZC. Ponadto, analizy termodynamiczne wykazały, że wszystkie badane procesy były przykładami samorzutnej adsorpcji fizycznej o charakterze dysocjacyjnym.
- Węgiel Activesorb nie wykazywał podatności na modyfikacje polem EM, zarówno magnetycznym jak i elektrycznym. Potwierdza to spotykane w literaturze doniesienia, o koniecznym ferromagnetycznym charakterze adsorbentu, niezbędnym do skutecznego przeprowadzenia modyfikacji magnetycznych.
- Modyfikacje układów polem elektrycznym nie skutkowały istotnymi statystycznie zmianami skuteczności usunięcia badanych metali. Niemniej możliwe jest wymuszenie zmiany przepływu metali w strumieniu eluentu, w przypadku prowadzenia procesu w ciągłych reaktorach grawitacyjnych.
- Stwierdzono istotny statystycznie wpływ pola magnetycznego na skuteczność procesów adsorpcji na ferromagnetycznym węglu Chem-WD. Uzyskiwane rezultaty zależały w dużym stopniu od rodzaju adsorbowanego metalu. Dla niklu wpływ modyfikacji był wyraźnie hamujący, dla usunięcia miedzi obserwowano stymulujący charakter modyfikacji, a dla kadmu, zmiany nie występowały.
- Wpływ modyfikacji przy pomocy pola magnetycznego zależał odwrotnie proporcjonalnie od stężenia początkowego i równowagowego metali w roztworze. Dla niskich stężeń zmiany wywołane przyłożeniem pola były znacznie większe a powyżej pewnego stężenia początkowego, nie obserwowano już istotnego statystycznie wpływu modyfikacji magnetycznych.
- Pole magnetyczne wpływało nie tylko na zmierzone skuteczności procesów adsorpcji lecz również na wybrane parametry modeli teoretycznych opisujących badane procesy, takie jak parametry izoterm adsorpcji, parametry kinetyczne czy też termodynamiczne układów.
- Adsorpcja z mieszaniny wieloskładnikowej może być skutecznie modyfikowana polem magnetycznym. Charakter obserwowanych zmian jest różny dla każdego ze składników mieszaniny lecz sumaryczne usunięcie metali nie ulega istotnym statystycznie zmianom.

6. Podsumowanie

Głównym celem niniejszej pracy było wykazanie, że możliwe jest zastosowanie nowych, innowacyjnych metod zwiększania skuteczności procesów adsorpcji metali ciężkich nie wymagających wprowadzania dodatkowych substancji chemicznych do układu reakcyjnego. Takie podejście jest wyjątkowo ważne w procesach oczyszczania ścieków i wód procesowych, ponieważ jak zauważono w trakcie prowadzonych wcześniej przez doktoranta badań nad modyfikacjami chemicznymi biosorbentów, ilość dodatkowych odpadów i ścieków generowanych w wyniku chemicznej modyfikacji adsorbentów sprawia, iż metody te są często całkowicie nieopłacalne zarówno z punktu widzenia ekonomicznego jak i samej dbałości o środowisko naturalne. Jak zauważono w części wprowadzającej niniejszej pracy, doniesienia o możliwości modyfikowania wielu procesów fizykochemicznych za pomocą zewnętrznych pól elektromagnetycznych coraz częściej pojawiają się w literaturze naukowej, nie tylko w formie teoretycznych analiz i symulacji lecz również rzetelnych opracowań licznych badań doświadczalnych i to na łamach poczytnych i szanowanych w świecie nauki specjalistycznych czasopism o zasięgu międzynarodowym. Ciągle jednak istnieje pewien sceptycyzm środowiska naukowego, spowodowany zapewne tym, że wiedza o tego typu modyfikacjach często jest fragmentaryczna a nawet całkowicie sprzeczna z szeroko rozumianą intuicją naukową. Jednakże, jak zauważono w części poświęconej wnioskowi do pracy doktorskiej, istnieje kilka teorii naukowych mogących tłumaczyć obserwowane zmiany. Niemniej, wydaje się, że dla pełnego zrozumienia wspomnianych teorii wymagane jest posiadanie specjalistycznej wiedzy z zakresu fizyki i chemii kwantowej. Dlatego, dla wielu osób zajmujących się problemami adsorpcji w codziennej pracy, a tym samym specjalizujących się raczej w dziedzinie inżynierii środowiska czy też inżynierii chemicznej, teorie te okazują się mało przekonujące i niejasne, przez co często w sposób całkowicie arbitralny są one odrzucane czy też po prostu pomijane. Reasumując, na podstawie przeprowadzonych w ramach pracy doktorskiej badań udało się potwierdzić hipotezę, przedstawioną w punkcie drugim, że przez zastosowanie silnego zewnętrznego pola magnetycznego możliwe jest zwiększenie skuteczności procesów adsorpcji wybranych metali. Ponadto, uzyskane wyniki zdają się zgadzać z co prawda nielicznymi lecz publikowanymi w prestiżowych czasopismach doniesieniami, według których adsorbenty dla których wspomniane modyfikacje mogą być możliwe muszą wykazywać się właściwościami ferromagnetycznymi.

7. Literatura

- [1] Achary, M. S., Satpathy, K. K., Panigrahi, S., Mohanty, A. K., Padhi, R. K., Biswas, S., Prabhu, R. K., Vijayalakshmi, S. & Panigrahy, R. C.: 2017, 'Concentration of heavy metals in the food chain components of the nearshore coastal waters of Kalpakkam, southeast coast of India', *Food Control* 72, 232-243.
- [2] Aigbe, U. O., Das, R., Ho, W. H., Srinivasu, V. & Maity, A.: 2018, 'A novel method for removal of Cr(VI) using polypyrrole magnetic nanocomposite in the presence of unsteady magnetic fields', *Separation and Purification Technology* 194, 377-387.
- [3] Alloway, B. J.: 2013, 'Sources of Heavy Metals and Metalloids in Soils', in B. J. Alloway (Ed.), *Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability*, Dordrecht, Springer Netherlands, pp. 11-50.
- [4] Ambashta, R. D. & Sillanpää, M.: 2010, 'Water purification using magnetic assistance: A review', *Journal of Hazardous Materials* 180, 38-49.
- [5] Atafar, Z., Mesdaghinia, A., Nouri, J., Homaei, M., Yunesian, M., Ahmadimoghaddam, M. & Mahvi, A. H.: 2008, 'Effect of fertilizer application on soil heavy metal concentration', *Environmental Monitoring and Assessment* 160, 83.
- [6] Azimi, A., Azari, A., Rezakazemi, M. & Ansarpour, M.: 2017, 'Removal of Heavy Metals from Industrial Wastewaters: A Review', *ChemBioEng Reviews* 4, 37-59.
- [7] Bacler-Żbikowska, B., Stebel, A., Drobniak, J., Wiechula, D., Rajczykowski, K. & Loska, K.: 2014, 'Assessment of lead and cadmium concentrations in *Viscum album* L. herb in Silesian Upland', *Acta Biologica Cracoviensia series Botanica* 56, 51-51.
- [8] Barakat, M. A.: 2011, 'New trends in removing heavy metals from industrial wastewater', *Arabian Journal of Chemistry* 4, 361-377.
- [9] Ben Manaa, M., Bouaziz, N., Schmaltz, B., Tran Van, F. & Ben Lamine, A.: 2018, 'Study of the effect of variation in temperature and pH on the adsorption process of natural Gardenia yellow dye into TiO₂ mesoporous for dye sensitized solar cells using the statistical physics formalism: Physicochemical and thermodynamic investigation', *Microporous and Mesoporous Materials* 270, 82-92.
- [10] Berger, A. H. & Bhowan, A. S.: 2011, 'Comparing physisorption and chemisorption solid sorbents for use separating CO₂ from flue gas using temperature swing adsorption', *Energy Procedia* 4, 562-567.
- [11] Bhatnagar, S. S., Kapur, P. L. & Kapur, A. N.: 1937, 'XXVI. The influence of magnetic field on adsorption', *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 23, 256-264.
- [12] Busch, K. W. & Busch, M. A.: 1997, 'Laborator studies on magnetic water treatment and their relationship to a possible mechanism for scale reduction', *Desalination* 109, 131-148.
- [13] Cai, R., Yang, H., He, J. & Zhu, W.: 2009, 'The effects of magnetic fields on water molecular hydrogen bonds', *Journal of Molecular Structure* 938, 15-19.
- [14] Callender, E.: 2003, '9.03 - Heavy Metals in the Environment—Historical Trends A2 - Holland, Heinrich D', in K. K. Turekian (Ed.), *Treatise on Geochemistry*, Oxford, Pergamon, pp. 67-105.
- [15] Cassone, G., Giaquinta, P. V., Saija, F. & Saitta, A. M.: 2014, 'Proton Conduction in Water Ices under an Electric Field', *The Journal of Physical Chemistry B* 118, 4419-4424.
- [16] Chang, C. Y., Yu, H. Y., Chen, J. J., Li, F. B., Zhang, H. H. & Liu, C. P.: 2014, 'Accumulation of heavy metals in leaf vegetables from agricultural soils and associated potential health risks in the Pearl River Delta, South China', *Environmental Monitoring and Assessment* 186, 1547-1560.
- [17] Chang, K.-T. & Weng, C.-I.: 2008, 'An investigation into the structure of aqueous NaCl electrolyte solutions under magnetic fields', *Computational Materials Science* 43, 1048-1055.
- [18] Chirgwin, B. H., Plumpton, C. & Kilmister, C. W.: 1972, 'CHAPTER 9 - ELECTROMAGNETIC INDUCTION AND MAGNETIC ENERGY', in B. H. Chirgwin,

- C. Plumpton & C. W. Kilmister (Eds.), *Magnetic Fields, Special Relativity and Potential Theory*, Pergamon, pp. 332-416.
- [19] Danielewicz-Ferchmin, I. & Ferchmin, A. R.: 2004, 'Review: Water at ions, biomolecules and charged surfaces', *Physics and Chemistry of Liquids* 42, 1-36.
- [20] Dauer, R. R. & Dunlop, E. H.: 1991, 'High gradient magnetic separation of yeast', *Biotechnol Bioeng* 37, 1021-1028.
- [21] Davidson, P. A.: 2002, 'An Introduction to Magnetohydrodynamics', *American Journal of Physics* 70, 781-781.
- [22] Di Serio, M., Tesser, R., Pengmei, L. & Santacesaria, E.: 2008, 'Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Production', *Energy & Fuels* 22, 207-217.
- [23] Duan, J. & Tan, J.: 2013, 'Atmospheric heavy metals and Arsenic in China: Situation, sources and control policies', *Atmospheric Environment* 74, 93-101.
- [24] El-Moselhy, K. M., Othman, A. I., Abd El-Azem, H. & El-Metwally, M. E. A.: 2014, 'Bioaccumulation of heavy metals in some tissues of fish in the Red Sea, Egypt', *Egyptian Journal of Basic and Applied Sciences* 1, 97-105.
- [25] Faris, A. S., Al-Naseri, S. K., Jamal, N., Isse, R., Abed, M., Fouad, Z., Kazim, A., Reheem, N., Chalooob, A., Mohammad, H., Jasim, H., Sadeq, J., Salim, A. & Abas, A.: 2012, 'Effects of Magnetic Field on Fuel Consumption and Exhaust Emissions in Two-Stroke Engine', *Energy Procedia* 18, 327-338.
- [26] Feynman, R. P.: 1963, *The Feynman lectures on physics*, Reading, Mass. : Addison-Wesley Pub. Co., c1963-1965.
- [27] Fischer, A., Brodziak-Dopiera, B., Steuer, M., Rajczykowski, K. & Kowol, J.: 2017, 'The concentration of cadmium in spice plants available on the market and in individual growing areas', *Environmental Medicine* 20, 27-33.
- [28] Franzreb, M. & Holl, W. H.: 2000, 'Phosphate removal by high-gradient magnetic filtration using permanent magnets', *IEEE Transactions on Applied Superconductivity* 10, 923-926.
- [29] Fu, F. & Wang, Q.: 2011, 'Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review', *Journal of Environmental Management* 92, 407-418.
- [30] Gall, J. E., Boyd, R. S. & Rajakaruna, N.: 2015, 'Transfer of heavy metals through terrestrial food webs: a review', *Environmental Monitoring and Assessment* 187, 201.
- [31] Garg, R. & Agarwal, A. K.: 2013, 'Fuel Energizer: the Magnetizer (A Concept of Liquid Engineering)', *International Journal of Innovative Research and Development*; Volume 2, Issue 4, April 2013.
- [32] González Vázquez, O. F., Moreno Virgen, M. d. R., Hernández Montoya, V., Tovar Gómez, R., Alcántara Flores, J. L., Pérez Cruz, M. A. & Montes Morán, M. A.: 2016, 'Adsorption of Heavy Metals in the Presence of a Magnetic Field on Adsorbents with Different Magnetic Properties', *Industrial & Engineering Chemistry Research* 55, 9323-9331.
- [33] González-Muñoz, M. J., Rodríguez, M. A., Luque, S. & Álvarez, J. R.: 2006, 'Recovery of heavy metals from metal industry waste waters by chemical precipitation and nanofiltration', *Desalination* 200, 742-744.
- [34] Gupta, S. K., Chabukdhara, M., Kumar, P., Singh, J. & Bux, F.: 2014, 'Evaluation of ecological risk of metal contamination in river Gomti, India: A biomonitoring approach', *Ecotoxicology and Environmental Safety* 110, 49-55.
- [35] Hao, X., Liu, H., Zhang, G., Zou, H., Zhang, Y., Zhou, M. & Gu, Y.: 2012, 'Magnetic field assisted adsorption of methyl blue onto organo-bentonite', *Applied Clay Science* 55, 177-180.
- [36] He, W., Bai, Z.-L., Liu, W.-X., Kong, X.-Z., Yang, B., Yang, C., Jørgensen, S. E. & Xu, F.-L.: 2016, 'Occurrence, spatial distribution, sources, and risks of polychlorinated biphenyls and heavy metals in surface sediments from a large eutrophic Chinese lake (Lake Chaohu)', *Environmental Science and Pollution Research* 23, 10335-10348.
- [37] Herzer, G.: 1995, 'Soft magnetic nanocrystalline materials', *Scripta Metallurgica et Materialia* 33, 1741-1756.
- [38] Holysz, L., Szczes, A. & Chibowski, E.: 2007, 'Effects of a static magnetic field on water and electrolyte solutions', *Journal of Colloid and Interface Science* 316, 996-1002.

- [39] Horikawa, T., Sakao, N. & Do, D. D.: 2013, 'Effects of temperature on water adsorption on controlled microporous and mesoporous carbonaceous solids', *Carbon* 56, 183-192.
- [40] Islam, M. S., Ahmed, M. K., Raknuzzaman, M., Habibullah -Al- Mamun, M. & Islam, M. K.: 2015, 'Heavy metal pollution in surface water and sediment: A preliminary assessment of an urban river in a developing country', *Ecological Indicators* 48, 282-291.
- [41] Ivar do Sul, J. A. & Costa, M. F.: 2014, 'The present and future of microplastic pollution in the marine environment', *Environmental Pollution* 185, 352-364.
- [42] Iwasaka, M. & Ueno, S.: 1997, 'Effects of gradient magnetic fields on diffusion process of glycine in water', *IEEE Transactions on Magnetics* 33, 4254-4256.
- [43] Ji, Y., Wang, Y., Sun, J., Yan, T., Li, J., Zhao, T., Yin, X. & Sun, C.: 2010, 'Enhancement of biological treatment of wastewater by magnetic field', *Bioresource Technology* 101, 8535-8540.
- [44] Jin, Y., Li, Y. & Liu, F.: 2016, 'Combustion effects and emission characteristics of SO₂, CO, NO_x and heavy metals during co-combustion of coal and dewatered sludge', *Frontiers of Environmental Science & Engineering* 10, 201-210.
- [45] KostECKI, J., Greinert, A., Drab, M., Wasylewicz, R. & Walczak, B.: 2015, 'Chemical Soil Degradation n the Area of the Głogów Copper Smelter Protective Forest/ Degradacja Ziemi Na Terenach Byłej Strefy Ochronnej Huty Miedzi Głogów', *Civil And Environmental Engineering Reports*, p. 61.
- [46] Krishna, A. K., Mohan, K. R., Murthy, N. N., Periasamy, V., Bipinkumar, G., Manohar, K. & Rao, S. S.: 2013, 'Assessment of heavy metal contamination in soils around chromite mining areas, Nuggihalli, Karnataka, India', *Environmental Earth Sciences* 70, 699-708.
- [47] Krivosheev, S. I., Shneerson, G. A., Platonov, V. V., Selemir, V. D., Tatsenko, O. M., Filippov, A. V. & Bychkova, E. A.: 2016, 'Effect of strong magnetic fields on gas adsorption', *Technical Physics* 61, 125-129.
- [48] Kurniawan, T. A., Chan, G. Y. S., Lo, W.-H. & Babel, S.: 2006, 'Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals', *Chemical Engineering Journal* 118, 83-98.
- [49] Lewis, A. E.: 2010, 'Review of metal sulphide precipitation', *Hydrometallurgy* 104, 222-234.
- [50] Li, G., Zhu, W., Zhang, C., Zhang, S., Liu, L., Zhu, L. & Zhao, W.: 2016, 'Effect of a magnetic field on the adsorptive removal of methylene blue onto wheat straw biochar', *Bioresource Technology* 206, 16-22.
- [51] Li, Z., Ma, Z., van der Kuijp, T. J., Yuan, Z. & Huang, L.: 2014, 'A review of soil heavy metal pollution from mines in China: Pollution and health risk assessment', *Science of The Total Environment* 468-469, 843-853.
- [52] Liu, H. & Lee, J. Y.: 2012, 'Electric Field Effects on the Adsorption of CO on a Graphene Nanodot and the Healing Mechanism of a Vacancy in a Graphene Nanodot', *The Journal of Physical Chemistry C* 116, 3034-3041.
- [53] Liu, S., Yang, F., Meng, F., Chen, H. & Gong, Z.: 2008, 'Enhanced anammox consortium activity for nitrogen removal: Impacts of static magnetic field', *Journal of Biotechnology* 138, 96-102.
- [54] Loiacono, S., Crini, G., Martel, B., Chanet, G., Cosentino, C., Raschetti, M., Placet, V., Torri, G. & Morin-Crini, N.: 2017, 'Simultaneous removal of Cd, Co, Cu, Mn, Ni, and Zn from synthetic solutions on a hemp-based felt. II. Chemical modification', *Journal of Applied Polymer Science* 134, 45138.
- [55] Martín Algarra, R. V., Lahuerta Zamora, L., Antón Fos, G. M. & Alemán López, P. A.: 2008, 'Magnetized Water: Science or Fraud?', *Journal of Chemical Education* 85, 1416.
- [56] Matlock, M. M., Howerton, B. S. & Atwood, D. A.: 2002, 'Chemical precipitation of heavy metals from acid mine drainage', *Water Research* 36, 4757-4764.
- [57] Mohammed, R. R., Ketabchi, M. R. & McKay, G.: 2014, 'Combined magnetic field and adsorption process for treatment of biologically treated palm oil mill effluent (POME)', *Chemical Engineering Journal* 243, 31-42.
- [58] Morrow, R., McKenzie, D. R., Bilek, M. M. M., MacDonald, C. L., Stindt, M., Anetsberger, G. & Martin, A. S.: 2007, 'Electric field effects on adsorption/desorption of

- proteins and colloidal particles on a gold film observed using surface plasmon resonance', *Physica B: Condensed Matter* 394, 203-207.
- [59] Nica, D. V., Bura, M., Gergen, I., Harmanescu, M. & Bordean, D.-M.: 2012, 'Bioaccumulative and conchological assessment of heavy metal transfer in a soil-plant-snail food chain', *Chemistry Central Journal* 6, 55.
- [60] Noh, J. S. & Schwarz, J. A.: 1989, 'Estimation of the point of zero charge of simple oxides by mass titration', *Journal of Colloid and Interface Science* 130, 157-164.
- [61] Onundi, Y. B., Mamun, A. A., Khatib, M. F. A. & Ahmed, Y. M.: 2010, 'Adsorption of copper, nickel and lead ions from synthetic semiconductor industrial wastewater by palm shell activated carbon', *International Journal of Environmental Science & Technology* 7, 751-758.
- [62] Oshitani, J., Yamada, D., Miyahara, M. & Higashitani, K.: 1999, 'Magnetic Effect on Ion-Exchange Kinetics', *Journal of Colloid and Interface Science* 210, 1-7.
- [63] Pang, X. & Deng, B.: 2008, 'Investigation of changes in properties of water under the action of a magnetic field', *Science in China Series G: Physics, Mechanics and Astronomy* 51, 1621-1632.
- [64] Park, C. M., Han, J., Chu, K. H., Al-Hamadani, Y. A. J., Her, N., Heo, J. & Yoon, Y.: 2017, 'Influence of solution pH, ionic strength, and humic acid on cadmium adsorption onto activated biochar: Experiment and modeling', *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 48, 186-193.
- [65] Rajczykowski, K. & Loska, K.: 2016, 'Comparison of cadmium adsorption process on barley straw in batch and flow reactors', *Desalination and Water Treatment* 57, 1462-1468.
- [66] Rajczykowski, K. & Loska, K.: 2018, 'Stimulation of Heavy Metal Adsorption Process by Using a Strong Magnetic Field', *Water, Air, & Soil Pollution* 229, 20.
- [67] Rajczykowski, K., Sałasińska, O. & Loska, K.: 2016, 'Chemiczna modyfikacja biosorbentów jako metoda zwiększania efektywności procesu biosorpcji cynku', *Proceedings of ECOpole* 10, 7.
- [68] Rajczykowski, K., Sałasińska, O. & Loska, K.: 2017, 'Zinc Removal from the Aqueous Solutions by the Chemically Modified Biosorbents', *Water, Air, & Soil Pollution* 229, 6.
- [69] Rao, T. B. M. L. R., Sonolihar, R. L. & Saheb, S. P.: 1997, 'Influence of magnetic field on the performance of bubble columns and airlift bioreactor with submersed microorganisms', *Chemical Engineering Science* 52, 4155-4160.
- [70] Saitta, A. M., Saija, F. & Giaquinta, P. V.: 2012, 'Ab Initio Molecular Dynamics Study of Dissociation of Water under an Electric Field', *Physical Review Letters* 108, 207801.
- [71] Satterfield, C. N.: 1991, *Heterogeneous catalysis in industrial practice*. 2nd edition, United States, New York, NY (United States); McGraw Hill Book Co.
- [72] Senthil Kumar, P., Fernando, P. S. A., Ahmed, R. T., Srinath, R., Priyadharshini, M., Vignesh, A. M. & Thanjiappan, A.: 2014, 'EFFECT OF TEMPERATURE ON THE ADSORPTION OF METHYLENE BLUE DYE ONTO SULFURIC ACID-TREATED ORANGE PEEL', *Chemical Engineering Communications* 201, 1526-1547.
- [73] Sharma, M., Vyas, R. K. & Singh, K.: 2013, 'A review on reactive adsorption for potential environmental applications', *Adsorption* 19, 161-188.
- [74] Shen, Z., Zhang, Y., McMillan, O., Jin, F. & Al-Tabbaa, A.: 2017, 'Characteristics and mechanisms of nickel adsorption on biochars produced from wheat straw pellets and rice husk', *Environmental science and pollution research international* 24, 12809-12819.
- [75] Shevkunov, S. V. & Vegiri, A.: 2002, 'Electric field induced transitions in water clusters', *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* 593, 19-32.
- [76] Sontheimer, H., Crittenden, J. C. & Summers, R. S.: 1988, 'Activated carbon for water treatment'.
- [77] Suhas, Gupta, V. K., Carrott, P. J. M., Singh, R., Chaudhary, M. & Kushwaha, S.: 2016, 'Cellulose: A review as natural, modified and activated carbon adsorbent', *Bioresource Technology* 216, 1066-1076.
- [78] Sundseth, K., Pacyna, J. M., Pacyna, E. G., Pirrone, N. & Thorne, R. J.: 2017, 'Global Sources and Pathways of Mercury in the Context of Human Health', *International Journal of Environmental Research and Public Health* 14, 14.

- [79] Suzuki, K., Herzer, G. & Cadogan, J. M.: 1998, 'The effect of coherent uniaxial anisotropies on the grain-size dependence of coercivity in nanocrystalline soft magnetic alloys', *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 177-181, 949-950.
- [80] Tariq, M., Ali, M. & Shah, Z.: 2006, 'Characteristics of industrial effluents and their possible impact on quality of underground water', *Soil & Environment* 25, 64-69.
- [81] Tomska, A. & Wolny, L.: 2008, 'Enhancement of biological wastewater treatment by magnetic field exposure', *Desalination* 222, 368-373.
- [82] Tóth, G., Hermann, T., Da Silva, M. R. & Montanarella, L.: 2016, 'Heavy metals in agricultural soils of the European Union with implications for food safety', *Environment International* 88, 299-309.
- [83] Vinson, J. E. & Liou, J. J.: 1998, 'Electrostatic discharge in semiconductor devices: an overview', *Proceedings of the IEEE* 86, 399-420.
- [84] Wang, P., Du, M., Zhu, H., Bao, S., Yang, T. & Zou, M.: 2015, 'Structure regulation of silica nanotubes and their adsorption behaviors for heavy metal ions: pH effect, kinetics, isotherms and mechanism', *Journal of Hazardous Materials* 286, 533-544.
- [85] Wang, Y., Zhang, B., Gong, Z., Gao, K., Ou, Y. & Zhang, J.: 2013, 'The effect of a static magnetic field on the hydrogen bonding in water using frictional experiments', *Journal of Molecular Structure* 1052, 102-104.
- [86] Wei, S., Xiaobin, X., Hong, Z. & Chuanxiang, X.: 2008, 'Effects of dipole polarization of water molecules on ice formation under an electrostatic field', *Cryobiology* 56, 93-99.
- [87] Wiśniewska, M., Chibowski, S. & Urban, T.: 2016, 'Influence of temperature on adsorption mechanism of anionic polyacrylamide in the Al₂O₃ –aqueous solution system', *Fluid Phase Equilibria* 408, 205-211.
- [88] Xiaofeng, N., Kai, D. & Shunxiang, D.: 2007, 'Numerical analysis of falling film absorption with ammonia–water in magnetic field', *Applied Thermal Engineering* 27, 2059-2065.
- [89] Yang, Y., Chun, Y., Sheng, G. & Huang, M.: 2004, 'pH-Dependence of Pesticide Adsorption by Wheat-Residue-Derived Black Carbon', *Langmuir* 20, 6736-6741.
- [90] Yue, Q., Shao, Z., Chang, S. & Li, J.: 2013, 'Adsorption of gas molecules on monolayer MoS₂ and effect of applied electric field', *Nanoscale Research Letters* 8, 425.
- [91] Zhang, T., Xue, Q., Shan, M., Jiao, Z., Zhou, X., Ling, C. & Yan, Z.: 2012, 'Adsorption and Catalytic Activation of O₂ Molecule on the Surface of Au-Doped Graphene under an External Electric Field', *The Journal of Physical Chemistry C* 116, 19918-19924.
- [92] Zhao, X. P., Yin, J. B., Xiang, L. Q. & Zhao, Q.: 2002, 'EFFECT OF RARE EARTH SUBSTITUTION ON ELECTORRHEOLOGICAL PROPERTIES OF TiO₂', *International Journal of Modern Physics B* 16, 2371-2377.