
PRACE

**Instytutu Ceramiki
i Materiałów Budowlanych**

Scientific Works
of Institute of Ceramics
and Building Materials

Nr 28
(styczeń–marzec)

Prace są indeksowane w BazTech i Index Copernicus

ISSN 1899-3230

Rok X

Warszawa–Opole 2017

DARIA GĄSIOR*
WILHELM JAN TIC**

Adsorpcja jonów fluorkowych z roztworów wodnych na modyfikowanym chemicznie węglu aktywnym

Słowa kluczowe: oczyszczanie wody, adsorpcja, jony fluorkowe, modyfikacja węgla aktywnych, chromatografia jonowa.

W toku przeprowadzonych badań porównano właściwości adsorpcyjne dostępnego handlowo węgla aktywnego z węglem aktywnym poddanym modyfikacji chemicznej. Powierzchnia węgla aktywnego została zmodyfikowana tlenkiem manganu otrzymanym w wyniku reakcji redox. Odpowiednio dobrane parametry procesu modyfikacji skutkują zwiększeniem zdolności adsorpcyjnych względem jonów fluorkowych w porównaniu do potencjału adsorpcji charakteryzującego powierzchnię węgla niemodyfikowanego. Środowisko, w jakim zachodzi proces adsorpcji, pełni kluczową rolę w skuteczności adsorpcji fluorków na modyfikowanym węglu. Nowo powstałe materiały adsorpcyjne wykazywały wzrost zdolności adsorpcyjnych w porównaniu do węgla niemodyfikowanego w przypadku prowadzenia procesu adsorpcji w środowisku zasadowym.

1. Wprowadzenie

Fluor jest pierwiastkiem powszechnie występującym w środowisku naturalnym w postaci gazów i pyłów wulkanicznych, aerozoli morskich oraz minerałów, takich jak fluoryt, kriolit, fluoroapatyt [1]. Obecność fluoru w środowisku ma swoje źródło również w działalności człowieka. Związki fluoru są także wykorzystywane w procesach lutowania, trawienia, polerowania metali, produkcji półprzewodników. Niektóre środki konserwujące drewno oraz nawozy rolnicze, zwłaszcza nawozy fosforowe, produkowane są na bazie związków fluoru, stąd też podwyższone stężenia fluorków występują często w wodach podziemnych znajdujących się w pobliżu zakładów zajmujących się tego rodzaju działalnością.

* Mgr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Inżynierii Procesowej Materiałów Budowlanych w Opolu, d.gasior@icimb.pl

** Dr hab. inż., prof. PO, Politechnika Opolska, Wydział Mechaniczny, w.tic@po.opole.pl

Ponieważ rolnicze zastosowanie nawozów i pestycydów przyczynia się do zanieczyszczenia gleby związkami fluoru, również wody podziemne oraz powierzchniowe w pobliżu nawożonych pól uprawnych charakteryzują się podwyższonymi stężeniami tego pierwiastka [2]. Innym antropogenicznym źródłem fluoru w wodach są emisje gazowo-pyłowe z elektrolitycznej produkcji glinu, cegielni, hut aluminium oraz przemysłu szklarskiego i emalierskiego [3].

Zawartość fluorków w wodzie w niewielkich ilościach jest potrzebna ludziom oraz zwierzętom do prawidłowego rozwoju kości oraz uzębienia. Zbyt mała ilość tego pierwiastka w organizmie prowadzi do próchnicy zębów. Fluor jest niezbędny do tworzenia prawidłowej tkanki kostnej, z tego względu znalazł zastosowanie w leczeniu osteoporozy [4]. Z kolei nadmiar fluoru przyczynia się do zahamowania oddychania tkankowego, spowolnienia przemiany węglowodanów, lipidów, syntezy hormonów, a w przypadku jego dostarczenia do organizmu w postaci zanieczyszczeń powietrza może prowadzić do uszkodzenia dróg oddechowych. Przewlekłe zatrucie organizmu fluorem skutkuje występowaniem fluorozy układu kostnego [5].

Zanieczyszczenie wód jonami fluorkowymi jest problemem globalnym. Znaczne przekroczenia dopuszczalnych poziomów stężeń fluorków charakteryzują ujęcia wody na obszarze Argentyny, Stanów Zjednoczonych, Chin, Pakistanu czy Indii [6–9]. W Polsce również stwierdza się obecność podwyższonych stężeń jonów fluorkowych. Już w latach osiemdziesiątych XX w. zarejestrowano występowanie anomalnie wysokich stężeń fluorków (powyżej 5 mgF-/dm³) w wodach podziemnych w rejonie Gdańska [10]. Przekroczone poziomy tego zanieczyszczenia stwierdzono w okolicy Fabryki Nawozów Fosforowych w Policach oraz w pobliżu hut aluminium w Koninie i Skawinie. Przekroczenia zawartości tych jonów w wodach podziemnych odnotowano również w Kaliszu, Malborku oraz w gminach Dąbrowa i Dobrzeń Wielki w województwie opolskim [11–13]. Występowanie podwyższonej ilości fluorków w ujęciach wody prowadzi do konieczności poszukiwania nowych oraz udoskonalania dostępnych technik umożliwiających usunięcie tych jonów do poziomu wartości dopuszczalnej.

Jony fluorkowe mogą zostać usunięte ze środowiska wodnego przy użyciu wielu technik oczyszczania wody, takich jak: procesy membranowe, wymiana jonowa, koagulacja, strącanie chemiczne, elektrokoagulacja oraz adsorpcja [14]. Prostota zastosowania, niskie koszty eksploatacyjne oraz nierzadko wysoka sprawność procesu adsorpcji sprawiają, że jest to jedna z częściej stosowanych metod usuwania fluorków z roztworów wodnych.

Potencjał adsorpcyjny danego materiału sorpcyjnego można z powodzeniem podwyższyć poprzez chemiczną modyfikację jego powierzchni. Jest to szczególnie korzystne w przypadku adsorbentów posiadających na swojej powierzchni ujemne ładunki, mające tendencje do odpychania podobnie naładowanych jonów F⁻. W przypadku takich adsorbentów działania modyfikujące polegające

na impregnacji na powierzchni adsorbentów dodatnio naładowanych kationów wielowartościowych, takich jak np. Al^{3+} , La^{4+} , Fe^{3+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , prowadzą do utworzenia dodatniego ładunku na powierzchni adsorbentu, do którego na zasadzie oddziaływania kulombowskiego, przyciągane są ujemnie naładowane jony fluorkowe [15–22]. Mechanizm adsorpcji w tym przypadku polega na tworzeniu przez kationy metali swego rodzaju mostków na powierzchni adsorbentu, do których jony fluorkowe wykazują powinowactwo.

Zastosowanie węgla aktywnego do adsorpcyjnego usuwania jonów fluorkowych z wody jest tematem licznych prac badawczych. Przyczyny użycia węgla aktywnego jako adsorbentów należy upatrywać przede wszystkim w korzystnych właściwościach fizykochemicznych istotnych w procesach adsorpcyjnych, takich jak: silnie rozwinięta powierzchnia właściwa, znaczna wytrzymałość mechaniczna i chemiczna, wysokie właściwości jonowymienne oraz łatwość modyfikacji powierzchni celem uzyskania pożądaných właściwości.

W pracy [20] jako adsorbent jonów fluorkowych zastosowano roztwór azotanu glinu, a następnie otrzymany produkt prażono w obojętnej atmosferze azotu w szerokim zakresie temperatury. Badania wykazały, że impregnowany glinem węgiel aktywny zwiększył zdolność adsorpcji jonów fluorkowych nawet pięciokrotnie w porównaniu do niemodyfikowanego adsorbentu. Adsorpcja jonów fluorkowych była ściśle uzależniona od temperatury prażenia impregnowanego adsorbentu i odznaczała się największą wartością w temperaturze wynoszącej 300°C . W oparciu o uzyskane wyniki badań dowiedziono, iż w procesie impregnacji węgla kluczową rolę odgrywa pH dodawanego roztworu azotanu glinu. Wartość pH na poziomie 3,5 najbardziej sprzyjała impregnowaniu się glinu na powierzchni węgla aktywnego. Odczyn poniżej 3 utrudniał adsorpcję jonów na powierzchni, natomiast wartość pH powyżej 4 uniemożliwiała impregnację z uwagi na wytrącanie się glinu.

W procesie adsorpcji zanieczyszczeń na węglu aktywnym wykorzystuje się materiały potencjalnie uznawane za odpady, co jest wysoce ekologicznym działaniem, rozwiązującym w pewnym stopniu problem zagospodarowania odpadów. W pracy [23] badano potencjał adsorpcji modyfikowanego węgla aktywnego pozyskanego z odpadowych torebek owocowych bawełny, pozostałych po jej przekwitnięciu. Zebrany materiał roślinny został przemyty wodą dejonizowaną w celu usunięcia pyłu i powierzchniowych zanieczyszczeń, suszony w temperaturze 80°C i rozdrobniony do frakcji poniżej 0,21 mm. Następnie poddano go modyfikacjom z użyciem roztworów chlorku cynku ZnCl_2 , węglanu potasu K_2CO_3 i kwasu fosforowego H_3PO_4 . Otrzymane zawiesiny węgla w roztworach soli pozostawiono w temperaturze pokojowej do wysuszenia, a następnie dosuszano w temperaturze 85°C przez 72 godziny. Wszystkie impregnowane próbki biomasy zostały poddane zwęglaniu w piecu muflowym w temperaturze 600°C przez 1 godzinę. Po ochłodzeniu, zwęglone próbki przemyto kilkakrotnie wodą dejonizowaną celem

usunięcia pozostałości chemicznych, a następnie suszono w temperaturze 105°C przez 24 godziny. W ten sposób przygotowany impregnowany węgiel aktywny został poddany badaniom metodą SEM, określającym jego strukturę. W zależności od rodzaju użytego do modyfikacji odczynnika, węgiel przejawiał odmienne struktury powierzchniowe. Zmodyfikowane adsorbenty przebadano również pod kątem ich zdolności adsorpcyjnych względem jonów fluorkowych w roztworach wodnych. Okazało się, że największy potencjał adsorpcyjny względem tych jonów wykazywał węgiel modyfikowany kwasem fosforowym, osiągając skuteczność adsorpcji na poziomie 87,7% względem początkowego roztworu o stężeniu równym 3 mgF⁻/dm³.

Celem pracy jest zbadanie zdolności adsorpcyjnych węgla aktywnego poddanego modyfikacji roztworem chlorku manganu pod kątem adsorpcji jonów fluorkowych z roztworów wodnych oraz porównanie uzyskanych wyników do skuteczności adsorpcji charakteryzujących niemodyfikowany węgiel aktywny.

2. Charakterystyka wyjściowego węgla aktywnego

Badania adsorpcji prowadzono na ziarnistym węglu aktywnym dostępnym komercyjnie (WAZ) oraz węgla otrzymanym wskutek jego modyfikacji chemicznej, która polega na pokryciu powierzchni węgla tlenkiem manganu (WAZ-Mn). Wyjściowy węgiel aktywny charakteryzował się uziarnieniem 0,6–2,4 mm i został otrzymany z węgla kamiennego metodą paro-gazową. Wybrane właściwości węgla określone przez jego producenta zostały zestawione w tabeli 1.

T a b e l a 1

Właściwości ziarnistego węgla aktywnego

Właściwość	WAZ
Powierzchnia właściwa BET min. [m ² /g]	1000
Zawartość wilgoci, max. [%]	5
Zawartość popiołu, max. [%]	12
Ciężar nasypowy [g/dm ³]	420
Uziarnienie [mm]	0,6–2,4
pH	8

Ź r ó d ł o: Opracowanie własne.

3. Część eksperymentalna

Część badawcza składała się z dwóch odrębnych etapów. Pierwszy etap stanowiło przeprowadzenie chemicznej modyfikacji węgla aktywnego. Druga faza eksperymentu obejmowała określenie skuteczności adsorpcji jonów fluorkowych przez węgiel o zmodyfikowanej powierzchni oraz próbki węgla niemodyfikowanego.

3.1. Modyfikacja adsorbentu

Zmodyfikowany węgiel aktywny (WAZ-Mn) otrzymano w wyniku przeprowadzenia reakcji strącania tlenku manganu w roztworze wodnym nadmanganianu potasu i chlorku manganu w obecności wyjściowego węgla aktywnego. Przed rozpoczęciem procesu modyfikacji węgiel został przemyty wodą dejonizowaną oraz wysuszony w temperaturze 105°C w czasie 24 godzin.

Korzystając z uwodnionej soli $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ przygotowano roztwory wodne soli o stężeniach 0,2; 0,4; 0,6 oraz 0,8 mol/dm³. Do roztworów dodano równe ilości węgla aktywnego (WAZ) i mieszano z użyciem mieszadła magnetycznego przez 3 godziny. Do utworzonych zawiesin dodano duże ilości manganianu potasu (VII) celem wytrącenia ciemnobrązowego osadu tlenku manganu (IV) zgodnie z reakcją:



Po wytrąceniu brunatnego osadu tlenku manganu (IV) zawiesiny mieszano przez kolejne 20 godzin. Następnie badane próbki węgla zostały przesączone i obficie przemyte dużą ilością wody dejonizowanej. Przepłukane próbki węgla wysuszono w temperaturze 105°C i razem z próbkami węgla niemodyfikowanego zostały poddane badaniom pod kątem ich zdolności adsorpcyjnych względem jonów fluorkowych.

3.2. Badanie zdolności adsorpcyjnych WAZ i WAZ-Mn

Roztwór podstawowy jonów fluorkowych o stężeniu 100 mgF⁻/dm³ został sporządzony poprzez rozpuszczenie 110,5 mg fluorku sodu w 0,5 dm³ wody dejonizowanej. W badaniach posłużono się fluorkiem sodu jako substancją wzbogacającą próbki w jony fluorkowe z uwagi na jego szeroką dostępność i bardzo dobrą rozpuszczalność w środowisku wodnym. Z roztworu podstawowego przygotowano roztwór roboczy o stężeniu 5 mgF⁻/dm³. Roztwór podzielono na trzy części i korzystając z 0,1M roztworów kwasu solnego oraz zasady sodowej każdą z nich doprowadzono do pH o wartościach 3, 5 (pH charakterystyczne dla roztworu NaF o stężeniu C = 5 mgF⁻/dm³) oraz 8. Do 100 cm³ każdego z przygotowanych roztworów dodano ok. 1 g adsorbentu. Próbkę wytrząsano na wytrząsarce laboratoryjnej z prędkością 160 obr./min do ustalenia się równowagi adsorpcji. Po tym czasie badane roztwory zostały przesączone przez filtr strzykawkowy o średnicy porów równej 0,45 μm, a następnie 0,2 μm i poddane analizie metodą chromatografii jonowej (chromatograf jonowy Metrohm 850 Professional IC). Badania realizowane w celu określenia wpływu czasu kontaktu adsorbent – adsorptywna na skuteczność adsorpcji prowadzono w pH charakterystycznym dla roztworu fluorku sodu (pH = 5). Natomiast celem określenia wpływu pH na skuteczność

adsorpcji fluorków przebadano proces w pH równym 3, 5 oraz 8. Badania przeprowadzono w temperaturze pokojowej. Próbkę analizowano w dwóch powtórzeniach. Prezentowane wyniki badań stanowią wartości średnie z równoległe przeprowadzonych oznaczeń. Warunki prowadzenia analizy chromatograficznej zostały przedstawione w tabeli 2.

T a b e l a 2

Warunki prowadzenia analizy metodą chromatografii jonowej

Kolumna	Metrosep A Supp 5
Wymiary kolumny	150 x 4 mm
Zastosowany eluent	3,2 M Na ₂ CO ₃ + 1,0 M NaHCO ₃
Detekcja	konduktometryczna z supresją
Dopuszczalny zakres pH	3–12
Objętość nastrzyku	100 mm ³
Ciśnienie	~7,0 MPa (max. 15,0 MPa)
Temperatura	25°C
Czas analizy	25 min

Ź r ó ł o: Opracowanie własne.

Stopień adsorpcji jonów fluorkowych przez adsorbent wyrażono za pomocą skuteczności adsorpcji, którą obliczono zgodnie ze wzorem:

$$S = \frac{(C_0 - C_k)}{C_0} \cdot 100\%,$$

gdzie:

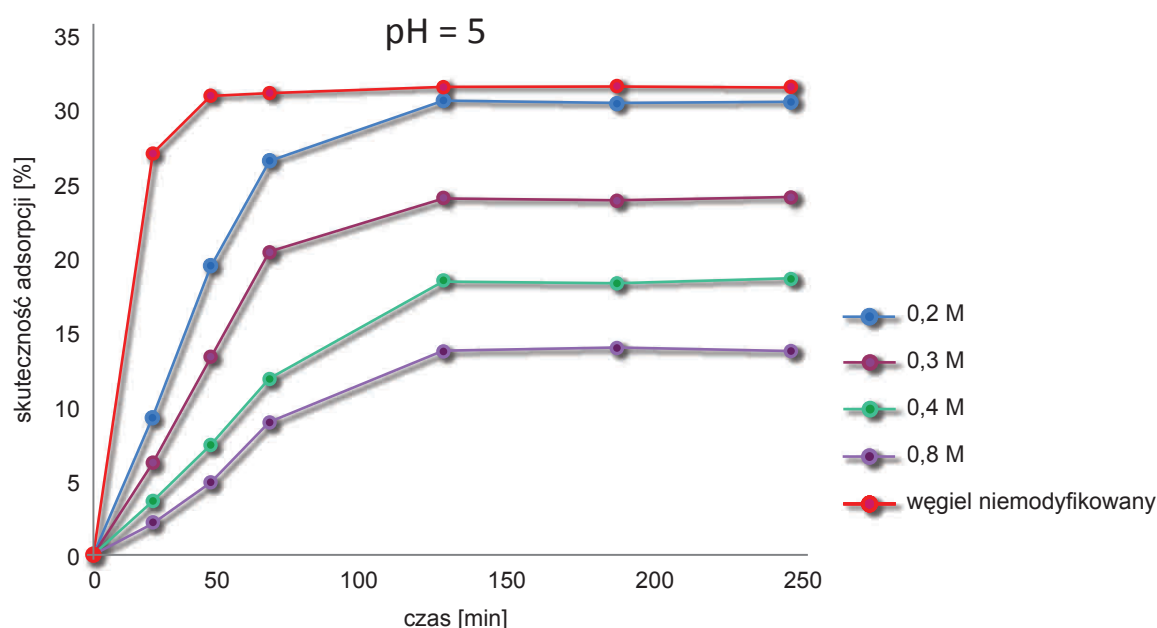
S – skuteczność adsorpcji [%],

C₀ – stężenie wyjściowe fluorków [mg/dm³],

C_k – stężenie fluorków po procesie adsorpcji [mg/dm³].

4. Wyniki badań

Czas kontaktu jonów fluorkowych z powierzchnią adsorbentu wpływa na skuteczność procesu ich adsorpcji do momentu uzyskania równowagi reakcji (ryc. 1). Skuteczność adsorpcji na powierzchni zmodyfikowanego węgla aktywnego osiągnęła maksymalną wartość po dwóch godzinach kontaktu z adsorbentem w przypadku każdego ze stężeń chlorku manganu użytego do modyfikacji powierzchni węgla. Równowagowy czas kontaktu węgla niemodyfikowanego z substancją adsorbowaną był znacznie krótszy i wynosił 40 minut. Dłuższy czas kontaktu powierzchni adsorbentu z adsorbentem nie skutkowało zwiększeniem adsorpcji jonów fluorkowych. Oznacza to, że w określonych punktach czasowych ilość substancji desorbującej z adsorbentu pozostawała w stanie dynamicznej równowagi z ilością adsorbującej się substancji.

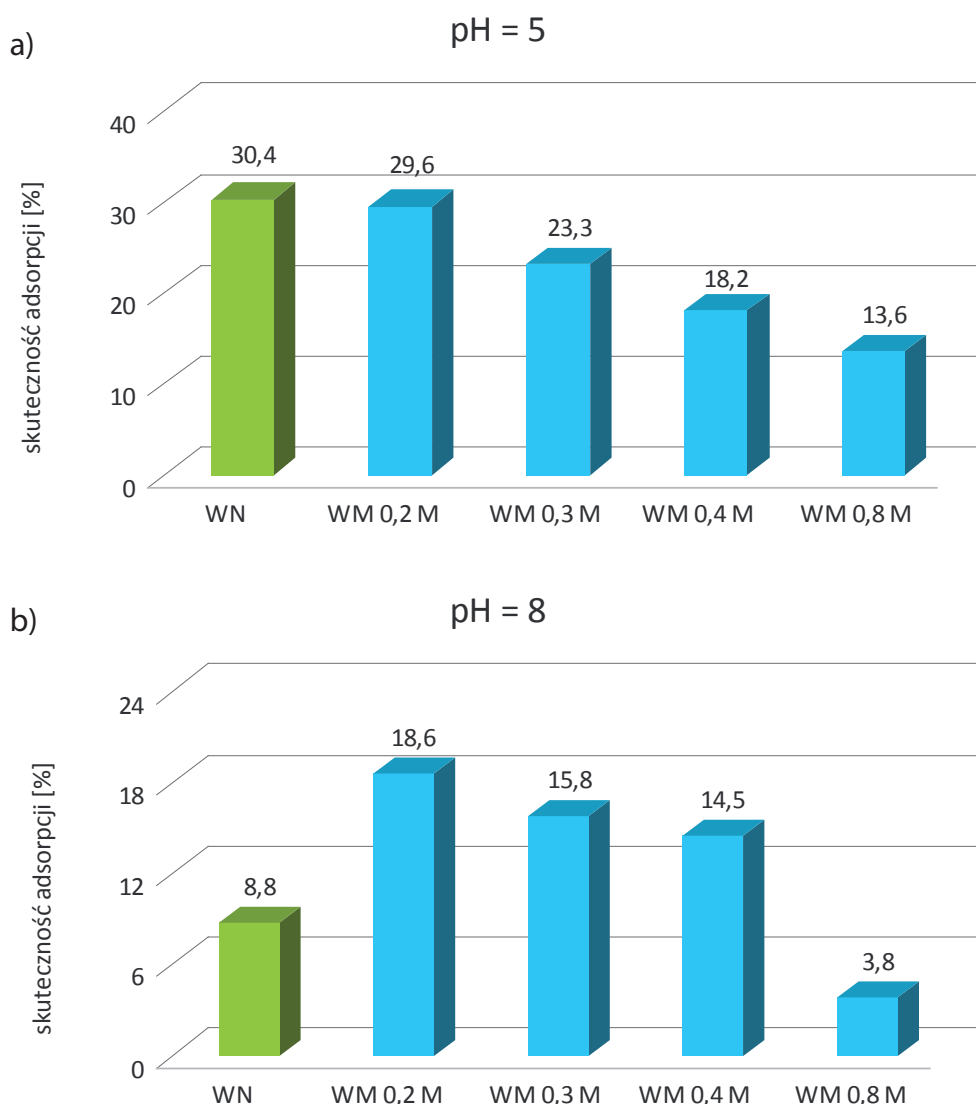


Źródło: Opracowanie własne.

Ryc. 1. Wpływ czasu kontaktu adsorbent – adsorptyw na skuteczność adsorpcji jonów fluorkowych z roztworów wodnych charakterystyczny dla węgla niemodyfikowanego oraz węgla modyfikowanego roztworami $MnCl_2$ w różnych zakresach stężeń ($pH = 5$)

Rozpatrując wpływ pH na skuteczność adsorpcji fluorków stwierdzono, że zarówno w przypadku zastosowania węgla aktywnego niemodyfikowanego, jak i tego o zmodyfikowanej powierzchni, wzrost zdolności adsorpcyjnych odpowiada zwiększeniu pH środowiska. Zależność ta jest zauważalna aż do momentu osiągnięcia $pH = 5$. Alkalizacja środowiska do $pH = 8$ skutkowałą spadkiem skuteczności adsorpcji jonów fluorkowych na badanym węglu aktywnym. Trend zmian skuteczności adsorpcji w zależności od środowiska, w którym prowadzony jest proces adsorpcji, koreluje z doniesieniami literaturowymi opisującymi zdolności adsorpcyjne materiałów węglowych względem jonów fluorkowych.

W pracy [24] sprawdzono zdolność adsorpcji adsorbentu spreparowanego z łusek owoców drzewa tamaryndowca indyjskiego (*Tamarindus indica*). Materiał wyjściowy impregnowano przy zastosowaniu roztworu węglanu amonu, a następnie poddano karbonizacji w temperaturze $400^{\circ}C$. Określając wpływ pH na proces adsorpcji fluorków, na otrzymanym węglu aktywnym stwierdzono polepszenie zdolności adsorpcyjnych proporcjonalnie do zwiększenia pH środowiska procesu, aż do wartości pH wynoszącej 7. Dalsza alkalizacja środowiska wpływała na zmniejszenie stopnia usuwania jonów fluorkowych z roztworu wodnego.



Ź r ó d ł o: Opracowanie własne.

Ryc. 2. Skuteczność adsorpcji zmodyfikowanego węgla aktywnego WAZ-Mn charakterystyczna dla adsorpcji zachodzącej w odmiennych pH:

a) pH = 5, b) pH = 8

Podobne wyniki badań otrzymano w przypadku zastosowania szlamu węglowego w charakterze adsorbentu, gdzie największą efektywność adsorpcji odnotowano w środowisku zbliżonym do obojętnego (pH = 7,6). Zarówno powyżej, jak i poniżej tej wartości ilość usuwanych jonów fluorkowych z roztworów wodnych zmniejszała się [25].

Analizując wyniki badań przytoczonych prac można zauważyć wspólną zależność, zgodnie z którą optymalnym środowiskiem sprzyjającym adsorpcji jonów fluorkowych na analizowanych materiałach jest odczyn zbliżony do obojętnego.

Badania skuteczności adsorpcji przeprowadzone w niniejszej pracy bazują na trzech punktach pH i nie wskazują jednoznacznie, aby zwiększanie pH roztworu do wartości 7 skutkowało poprawą zdolności adsorpcyjnych. Jednak analizując

otrzymane wyniki badań, wydaje się zasadnym stwierdzenie, że trend ten jest zgodny z zależnością opisaną w literaturze.

Kwaśne środowisko reakcji sprzyja występowaniu słabo zjonizowanych cząstek kwasu fluorowodorowego (HF), co ogranicza ilość wolnych jonów fluorowych w roztworze. Z kolei zmiana środowiska w kierunku pH zasadowego sprzyja zachodzeniu zjawiska konkurencyjności jonów OH^- i F^- , które może występować z uwagi na zbliżone właściwości tych jonów, przejawiające się ujemnym ładunkiem oraz podobną długością promienia jonowego.

Badając efektywność modyfikacji węgla aktywnego w odmiennych warunkach środowiskowych stwierdzono, że kluczową rolę w procesie odgrywa odczyn roztworu, z którego usuwany jest adsorptyw.

W pH charakterystycznym dla roztworu fluorku sodu ($\text{pH} = 5$) skuteczność adsorpcji zmodyfikowanego węgla aktywnego malała wraz ze wzrostem stężenia chlorku manganu, wykorzystanego w procesie modyfikacji węgla (ryc. 2 a). W omawianym pH modyfikowany węgiel aktywny nie wykazał większej pojemności adsorpcji w stosunku do wyjściowego adsorbentu, a maksymalna skuteczność adsorpcji zmodyfikowanych materiałów wynosiła 29,6% dla 0,2M roztworu chlorku manganu i była zbliżona do skuteczności jaką wykazywał węgiel niemodyfikowany (30,4%).

Analizując otrzymaną skuteczność adsorpcji przeprowadzonej w warunkach alkalicznych ($\text{pH} = 8$) w przypadku zastosowania 0,2; 0,3 i 0,4M roztworu chlorku manganu jako czynnika modyfikującego, wykazano wzrost skuteczności prowadzonego procesu adsorpcji w porównaniu do węgla niemodyfikowanego (ryc. 2 b).

W przypadku pH roztworu wynoszącego 3 nie zaobserwowano zdolności adsorpcyjnych zmodyfikowanego węgla względem jonów fluorowych. Największą skuteczność adsorpcji odnotowano w przypadku użycia 0,3M roztworu chlorku manganu jako czynnika modyfikującego (4,4%), przy czym skuteczność adsorpcji odpowiadająca węglowi niemodyfikowanemu wynosiła 26%.

W celu porównania zdolności adsorpcyjnych charakteryzujących odmienne materiały adsorpcyjne zestawiono odpowiadające różnorodnym adsorbentom wartości skuteczności adsorpcji fluorków z roztworów wodnych (tab. 3).

Skuteczność adsorpcji jonów fluorowych właściwa dla poszczególnych adsorbentów charakteryzuje się znacznym zróżnicowaniem, co wynika z odmiennego pochodzenia, właściwości fizykochemicznych oraz struktury powierzchniowej analizowanych materiałów. Efektywność adsorpcji względem jonów fluorowych jest również uzależniona od warunków prowadzenia procesu adsorpcji.

Tabela 3

Skuteczność adsorpcji jonów fluorkowych z roztworów wodnych na wybranych materiałach [26–27]

Materiał adsorpcyjny	Skuteczność adsorpcji [%]
Węgiel aktywny	17
Sadza	10
Węgiel drzewny	3,5
Węgiel kostny	82
Kaolin	45
Kaolin pokryty tlenkiem glinu	72
Kaolin pokryty tlenkiem żelaza	61
Bentonit	50
Bentonit pokryty tlenkiem glinu	95
Bentonit pokryty tlenkiem żelaza	80

5. Podsumowanie

Analizując wyniki badań adsorpcyjnych zmodyfikowanego ziarnistego węgla aktywnego stwierdzono, że modyfikacja z zastosowaniem odpowiednio dobranych czynników chemicznych może zwiększyć zdolność sorpcyjną węgla wyjściowego. Pojemność adsorpcji względem jonów fluorkowych jest ściśle zależna od odczynu, w którym zachodzi adsorpcja. Modyfikowany węgiel aktywny wykazywał większe zdolności adsorpcyjne w odniesieniu do węgla niemodyfikowanego w przypadku prowadzenia procesu adsorpcji w środowisku zasadowym. W pH równym 8 w przypadku modyfikacji przeprowadzonej z użyciem 0,2M roztworu chlorku manganu stwierdzono ponad dwukrotny wzrost zdolności adsorpcyjnych względem jonów fluorkowych ($S = 18,6\%$) w porównaniu do zdolności adsorpcyjnych wykazywanych przez niemodyfikowany adsorbent ($S = 8,8\%$)*.

Literatura

- [1] Lewandowska A., Falkowska L., Witkowska A., Bełdowska M., Fluoride in aerosols of the coastal zone, https://www.researchgate.net/publication/259117160_FLUORKI_W_AEROZOLACH_STREFY_BRZEGOWEJ_MORZA (25.03.2016).
- [2] Pandey J., Pandey U., *Fluoride contamination and fluorosis in rural community in the vicinity of a phosphate fertilizer factory in India*, „Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology” 2011, Vol. 87, Issue 3, s. 245–249.
- [3] Chęłmicki W., *Woda. Zasoby, degradacja, ochrona*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2002.

* Praca została sfinansowana ze środków na działalność statutową Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych.

- [4] B ł a s z c z y k I., R a t a j c z a k - K u b i a k E., B i r k n e r E., *Korzystne i szkodliwe działanie fluoru*, „Farmacja Polska” 2009, t. 65, nr 9, s. 623–626.
- [5] M a j e w s k a - N o w a k K., G r z e g o r z e k M., *Skuteczność usuwania fluorów z roztworów wodnych metodami konwencjonalnymi i technikami membranowymi*, „Ochrona Środowiska” 2016, R. 38, nr 1, s. 29–37.
- [6] K u n d u N., P a n i g r a h i M.K., T r i p a t h y S., M u n s h i S., P o w e l l M.A., H a r t B.R., *Geochemical appraisal of fluoride contamination of groundwater in the Nayagarh District of Orissa, India*, „Environmental Geology” 2001, Vol. 41, s. 451–460.
- [7] P a o l o n i J.D., F i o r e n t i n o C.E., S e q u e i r a M.E., *Fluoride contamination of aquifers in the southeast subhumid Pampa, Argentina*, „Environmental Toxicology” 2003, Vol. 18, No. 5, s. 317–320.
- [8] C h e n J., W u H., Q i a n H., G a o Y., *Assessing nitrate and fluoride contaminants in drinking water and their health risk of rural residents living in a Semiarid region of Northwest China*, „Exposure and Health” 2016, s. 1–13.
- [9] F a r o o q i A., M a s u d a H., S i d d i q u i R., N a s e e m M., *Sources of arsenic and fluoride in highly contaminated soils causing groundwater contamination in Punjab, Pakistan*, „Archives of Environmental Contamination and Toxicology” 2009, Vol. 56, No. 4, s. 693–706.
- [10] K o z e r s k i B., M a c i o s z c z y k A., P a z d r o A., S a d u r s k i A., *Fluor w wodach podziemnych w rejonie Gdańska*, „Annales Societatis Geologorum Poloniae” 1987, Vol. 57, nr 3/4, s. 349–374.
- [11] C h l e b n a - S o k ó ł D., *Wpływ ponadoptimalnych stężeń fluorów w wodzie pitnej na rozwój biologiczny i stan zdrowia dzieci w wieku szkolnym*, Oficyna Wydawnicza, Łódź 1995.
- [12] Monitoring diagnostyczny stanu chemicznego wód podziemnych w województwie opolskim w 2006 rok, Opole, 2006, http://www.opole.pios.gov.pl/wms/Pliki/2006/Monit_diagn_podz_2006.pdf (25.03.2016).
- [13] S t o g i e r a A., B u c z k o w s k a - R a d l i ń s k a J., *Antropogeniczne źródła fluoru – wpływ na otaczające środowisko i stan zdrowia człowieka – przegląd piśmiennictwa*, „Dental Forum” 2014, nr 2, s. 57–62.
- [14] G r z e g o r z e k M., *Metody usuwania jonów fluorkowych ze środowiska wodnego*, [w:] VII Konferencja Doktorantów i Młodych Pracowników Nauki: Interdyscyplinarne zagadnienia w inżynierii i ochronie środowiska EKO-DOK 2015, Boguszów-Gorce 2015, s. 125–135, <http://www.eko-dok.pl/2015/11.pdf> (28.03.2017).
- [15] L i a o X., S h i B., *Adsorption of fluoride on zirconium(IV)-impregnated collagen fiber*, „Environmental Science & Technology” 2005, Vol. 39, No. 12, s. 4628–4632.
- [16] S a m a t y a S., Y ü k s e l U., Y ü k s e l M., K a b a y N., *Removal of fluoride from water by metal ions (Al^{3+} , La^{3+} and ZrO^{2+}) loaded natural zeolite*, „Separation Science and Technology” 2007, Vol. 42, Issue 9, s. 2033–2047.
- [17] L u o F., I n o u e K., *The removal of fluoride ion by using metal (III)-loaded Amberlite resins*, „Solvent Extraction and Ion Exchange” 2004, Vol. 22, Issue 2, s. 305–322.
- [18] O n y a n g o M.S., K o j i m a Y., A o y i O., B e r n a r d o E.C., M a t s u d a H., *Adsorption equilibrium modelling and solution chemistry dependence of fluoride removal from water by trivalent-cation-exchanged zeolite F-9*, „Journal of Colloid and Interface Science” 2004, Vol. 279, Issue 2, s. 341–350.

- [19] Onyango M.S., Kojima Y., Kumar A., Kuchar D., Kubota M., Matsuda H., *Uptake of fluoride by Al³⁺ pretreated low-silica synthetic zeolites: adsorption equilibrium and rate studies*, „Separation Science and Technology” 2006, Vol. 41, Issue 4, s. 683–704.
- [20] Ramos R.L., Ovalle-Turrubiarres J., Sanchez-Castillo M.A., *Adsorption of fluoride from aqueous solution on aluminium-impregnated carbon*, „Carbon” 1999, Vol. 37, Issue 4, s. 609–617.
- [21] Wasay S.A., Haron M.J., Tokunaga S., *Adsorption of fluoride, phosphate, and arsenate ions on lanthanum-impregnated silica gel*, „Water Environment Research” 1996, Vol. 68, No. 3, s. 295–300.
- [22] Zhou Y., Yu C., Shan Y., *Adsorption of fluoride from aqueous solution on La³⁺-impregnated cross-linked gelatin*, „Separation and Purification Technology” 2004, Vol. 36, Issue 2, s. 89–94.
- [23] Mariappan R., Vairamuthu R., Ganapathy A., *Use of chemically activated cotton nut shell carbon for the removal of fluoride contaminated drinking water: Kinetics evaluation*, „Chinese Journal of Chemical Engineering” 2015, Vol. 23, Issue 4, s. 710–721.
- [24] Sivasankar V., Rajkumar S., Muruges S., Darchen A., *Influence of shaking or stirring dynamic methods in the defluoridation behavior of activated tamarind fruit shell carbon*, „Chemical Engineering Journal” 2012, Vol. 197, s. 162–172.
- [25] Gupta V.K., Ali I., Saini V.K., *Defluoridation of wastewaters using waste carbon slurry*, „Water Research” 2007, Vol. 41, No. 15, s. 3307–3316.
- [26] Abe I., Iwasaki S., Tokimoto T., Kawasaki N., Nakamura T., Tanada S., *Adsorption of fluoride ions onto carbonaceous materials*, „Journal of Colloid and Interface Science” 2004, Vol. 275, Issue 1, s. 35–39.
- [27] Mohapatra M., Anand S., Mishra B.K., Giles D.E., Singh P., *Review of fluoride removal from drinking water*, „Journal of Environmental Management” 2009, Vol. 91, Issue 1, s. 67–77.

DARIA GAŚSIOR
WILHELM JAN TIC

FLUORIDE ADSORPTION FROM AQUEOUS SOLUTION ON CHEMICALLY MODIFIED ACTIVATED CARBON

Keywords: water purification, adsorption, fluoride, modification of activated carbons, ion chromatography.

In this research the adsorptive properties of chemically modified activated carbons, which are commercially available, were compared. The surface of the activated carbons was modified by manganese oxide obtained as a result of redox reaction. Ability to fluoride adsorption increase in comparison to adsorption potential that characterize the unmodified carbon, as an effect of the proper selection of modification process parameters. The environment, where the adsorption process takes place, contributes to fluoride adsorption effectiveness of activated carbons. Newly developed adsorption materials showed increased adsorption ability, in comparison to unmodified carbon, in alkaline environment, where the adsorption process was carried out.