

MEMBRANY I TECHNOLOGIE MEMBRANOWE STOSOWANE W OCHRONIE ŚRODOWISKA

Streszczenie

Narastające problemy związane z niedostatecznym ilością surowców, energii oraz z zanieczyszczeniem środowiska naturalnego powodują skierowanie badań w kierunku otrzymania rozwiązań będących zarówno ekonomicznie jak i ekologicznie jak najlepszych. Jednym z takich rozwiązań są procesy membranowe. W niniejszej pracy przedstawiono krótką charakterystykę membran, sposoby ich otrzymywania oraz modyfikacji. Ponadto przedstawiono kryteria podziału membran oraz ich zastosowanie wynikające z ich klasyfikacji.

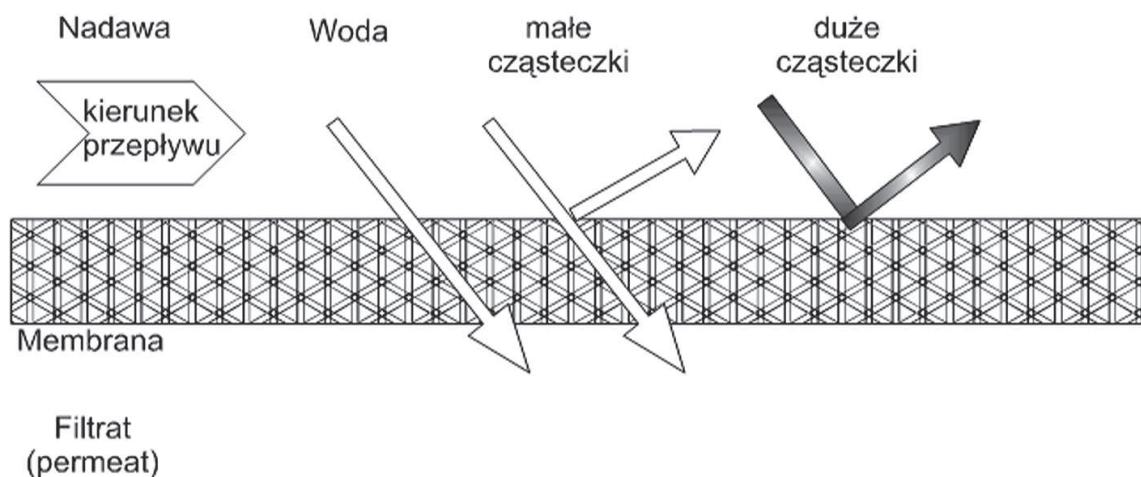
1. Wprowadzenie

W ciągu ostatnich lat tematyka badawcza dotycząca szeroko rozumianych procesów membranowych cieszy się wielkim zainteresowaniem ze względu na możliwość zastosowania tej technologii do procesów usuwania zanieczyszczeń zarówno z fazy ciekłej jak i gazowej. Obserwowany wzrost wykorzystania technologii membranowych jest związany z ich ciągłym rozwojem, wzrostem świadomości ekologicznej oraz tym, że bardzo dobrze sprawdzają się w świetle coraz bardziej restrykcyjnych przepisów dotyczących ochrony środowiska. Procesy membranowe są obecnie stosowane w przemyśle chemicznym (w tym petrochemicznym), farmaceutycznym, żywności i napojów [1-3]. W przemyśle polimerowym i petrochemicznym umożliwiają one oddzielenie lotnych węglowodorów ze strumieni powietrza lub uzyskanie monomerów ze strumieni spalin w instalacjach polimerowych i zawrócenie ich do następnego etapu procesu [4-7]. Ponadto membrany są coraz częściej używane do przekształcania wody ściekowej, wody ze zbiorników powierzchniowych i wody gruntowej w wodę używaną do różnych procesów produkcyjnych. W zależności od właściwości membrany mogą służyć do rozdzielania cząstek o rozmiarach od dziesiątek μm do dziesiątych części nm .

W porównaniu z tradycyjnym filtrem membrana ma zdolność działania na poziomie molekularnym. W związku z tym zarówno ze względów ekonomicznych jak i ekologicznych membrana stanowi lepszą alternatywę dla tradycyjnych metod rozdzielania tj. destylacja, absorpcja czy też krystalizacja.

2. Membrany (budowa i rodzaje)

Membrany mogą być zdefiniowane jako filtr i, tak jak w przypadku każdej filtracji, co najmniej jeden ze składników rozdzielanej mieszaniny może bez przeszkód przechodzić przez membranę podczas gdy inne są na niej zatrzymywane. Innymi słowy jest to bariera, która oddziela dwie fazy i ogranicza transport różnych substancji chemicznych w sposób selektywny (Rys.1).



Rys. 1. Mechanizm rozdziału nadawa-permeat przez membranę.

Membrany określa się często terminem błony lub folii. W trakcie rozdziału składników na membranie strumień roztworu zasilającego, zwany nadawą, ulega rozdziałowi na strumień koncentratu (retentatu) i strumień filtratu (permeatu). Produktem procesu może być zarówno permeat jak i retentat. Możliwe są przypadki filtracji gdzie oba strumienie stanowią produkt końcowy procesu. Skład strumienia permeatu i retentatu zależy przede wszystkim od właściwości użytej membrany. Właściwy wybór membrany uwarunkowany jest z reguły procesem w którym ma być ona zastosowana tj. np. zmniejszeniem twardości wody lub usunięciem określonych gazów czy chemikaliów. Rozdzielane składniki podczas procesu nie ulegają przemianom termicznym, chemicznym ani biologicznym, dlatego odzyskiwane składniki mogą być ponownie zastosowane.

Tabela 1. Klasyfikacja procesów membranowych według rodzaju siły napędowej wywołującej transport substancji przez membranę.

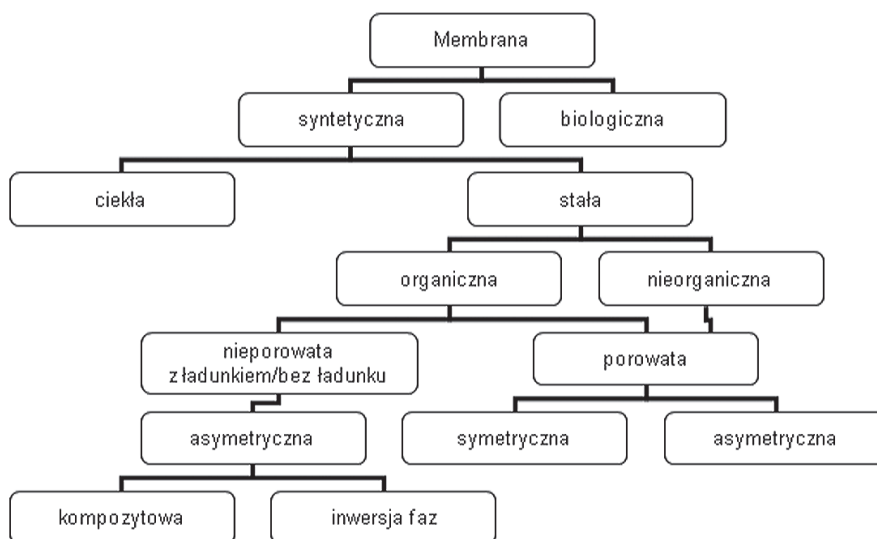
Różnica ciśnień	Różnica stężeń (aktywności)	Różnica temperatury	Różnica potencjału elektrycznego
Mikrofiltracja Ultrafiltracja Nanofiltracja Odwrócona osmoza Pezidializa	Perwaporacja Separacja gazów Dializa Membrany ciekłe Membrany katalityczne	Termoosmoza Destylacja membranowa	Elektrodializa Membrany bipolarne Elektroosmoza

Podziału membran można dokonać według wielu kryteriów. Najczęściej stosowany i tradycyjny podział opiera się na strukturze membrany, a w związku z tym na sile napędowej procesu wywołującej transport cząstek. Siłą napędową procesu membranowego może stanowić różnica ciśnień, stężeń (aktywności), temperatura lub różnica potencjału występująca po obu stronach membrany. Klasyfikację procesów membranowych według tego kryterium przedstawiono w Tabeli 1.

Mikrofiltracja, ultrafiltracja, nanofiltracja i odwrócona osmoza nazywane są metodami filtracji membranowej i służą do rozdzielania i oczyszczania roztworów ciekłych.

W przypadku wszystkich wymienionych tutaj metod proces rozdziału opiera się na wykorzystaniu selektywnego działania membrany i różnicy ciśnień hydrostatycznych panujących po obu stronach membrany [8].

Przy zastosowaniu tego typu procesu możliwy jest rozdział różnego typu roztworów (np. roztworów właściwych, koloidów, zawiesin). Ponadto membrany stosowane do mikrofiltracji (MF), ultrafiltracji (UF) i nanofiltracji (NF) według ogólnego schematu podziału przedstawionego na Rys. 2, można dodatkowo podzielić na dwie główne grupy tj. membrany organiczne i membrany nieorganiczne.



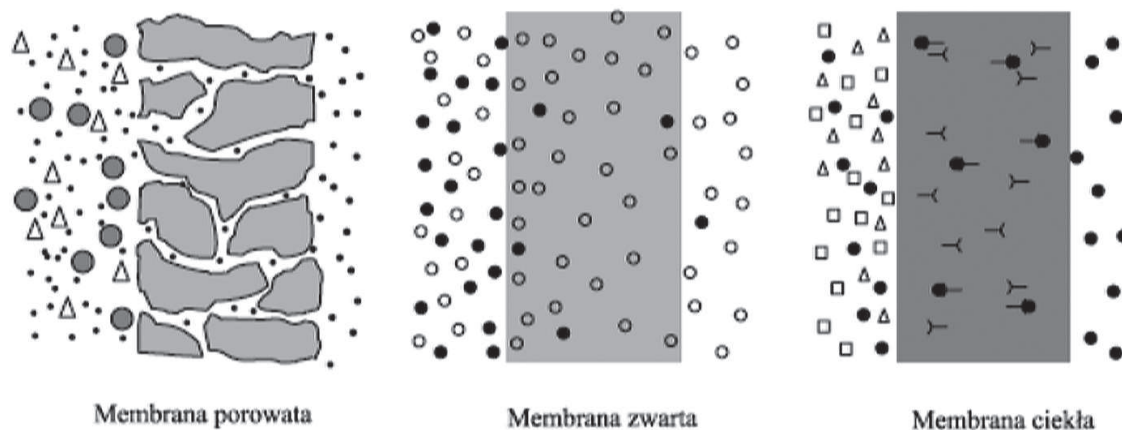
Rys. 2. Ogólny schemat podziału membran [9].

Do membran organicznych należą membrany polimerowe, otrzymywane z takich materiałów jak octan celulozy, polisulfon czy poliamid. Tego rodzaju membrany znalazły szerokie zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu oraz medycynie, jednak ich podstawową wadą jest ograniczona chemiczna stabilność w układach agresywnych, do których należą roztwory wodne o niskim lub wysokim pH oraz roztwory zawierające rozpuszczalniki organiczne [8]. Alternatywą dla membran polimerowych są membrany z materiałów nieorganicznych (ceramiczne, stalowe, szklane, węglowe).

Membrany nieorganiczne to m.in. membrany formowane *in situ* na porowatych nośnikach w wyniku filtracji roztworów zawierających odpowiednie substancje membranotwórcze, zarówno organiczne jak i nieorganiczne. Membrany formowane w miejscu (*ang. formed-in-place membranes*) wykazują większą odporność chemiczną od membran polimerowych. Ponadto sposób ich otrzymywania jest prosty i łatwy, a dodatkowo istnieje możliwość wielokrotnej regeneracji zużytych membran [9]. Nośniki stosowane do otrzymywania tego typu membran spełniają dwie podstawowe funkcje: zapewniają membranie odpowiednią wytrzymałość mechaniczną i umożliwiają uzyskanie odpowiedniego rozmiaru porów w aktywnej warstwie żelowej membrany. Jako nośniki stosuje się porowate rury i arkusze: węglowe, ceramiczne i metalowe oraz membrany polimerowe o wysokiej przepuszczalności. Istotnym faktem jest zapewnienie odpowiedniego rozmiaru porów w warstwie aktywnej membrany. Stąd też wymagane jest żeby nośniki otrzymywane były z materiałów wyjściowych o ściśle kontrolowanych rozmiarach cząstek. Takie nośniki są drogie, co ogranicza ich szerokie zastosowanie. W praktyce wykorzystywane są więc

tanie, łatwo dostępne nośniki makroporowate, które pokrywa się warstwą korygującą, wystarczająco cienką, aby nie zwiększać znacząco oporu otrzymanego zmodyfikowanego nośnika.

Ze względu na strukturę membran można także wyodrębnić trzy główne typy membran tj.: porowate, zwarte i ciekłe (Rys.3). Membrany porowate znajdują zastosowanie przede wszystkim do ultrafiltracji, mikrofiltracji i dializy. Podstawą procesu rozdziału jest tutaj efekt sitowy tzn. że o rozdziale substancji decydują rozmiary porów. Membrany zwarte (lite) stosuje się do rozdziału par i gazów oraz perwaporacji. Nie zawierają one porów w znaczeniu makroskopowym a rozdzielana substancja najpierw ulega rozpuszczeniu w membranie a następnie, dzięki odpowiedniej sile napędowej, dyfunduje przez nią. Rozdział mieszaniny następuje w wyniku różnicy rozpuszczalności lub szybkości dyfuzji poszczególnych składników nadawy.



Rys. 3. Typy membran: A – porowate; B – zwarte; C – reaktywne z przenośnikiem (ciekłe) [9].

W przypadku membrany ciekłej, membranę stanowi warstwa cieczy w której znajduje się odpowiedni związek chemiczny, tzw. nośnik, który tworzy kompleks z jednym ze składników. Powstały kompleks dyfunduje do przeciwległej powierzchni membrany, gdzie składnik jest uwalniany do medium odbierającego. Przykładem tego typu membran są żele polimerowe.

3. Metody otrzymywania membran

Jedną z podstawowych metod otrzymywania membran jest inwersja fazowa [10,11]. Surowcem wykorzystywanym do tego rodzaju techniki są m.in. octan celulozy, poliamidy i polisulfony. Mechanizm wytwarzania membran tą metodą wykorzystuje lukę mieszalności w układzie trójskładnikowym: polimer - rozpuszczalnik – środek strącający. Pierwszy etap preparatyki obejmuje przygotowanie homogenicznego roztworu polimeru o określonej lepkości. W kolejnym etapie metodą odlewania otrzymuje się cienki film (poprzez wylewanie na cienkie płyty szklane lub stalowe). Po odparowaniu części rozpuszczalnika następuje zateżnienie powierzchni polimerowego filmu i generowanie warstwy aktywnej. Ostatnim z etapów jest wytrącanie membrany w tzw. kąpeli strącającej (koagulującej). Istotnymi parametrami wpływającymi na strukturę otrzymanej membrany jest przede wszystkim skład roztworu polimeru oraz kinetyka strącania tzn. szybkość z jaką odparowywany jest rozpuszczalnik. Im większa zawartość polimeru tym gęstsza struktura otrzymanego produktu, a im dłuższy czas odparowywania rozpuszczalnika, tym bardziej porowata membrana [10,11]. Zgodnie z powyższym w przygotowaniu membran istotny jest odpowiedni dobór zarówno polimeru i jego stężenia jak i rozpuszczalnika.

Na drodze inwersji faz otrzymuje się także asymetryczne membrany, których warstwa nośna i warstwa mikroporowata składają się z co najmniej dwóch różnych materiałów. Tego typu membrany nazywane są membranami kompozytowymi. Nanoszenie warstwy aktywnej może nastę-

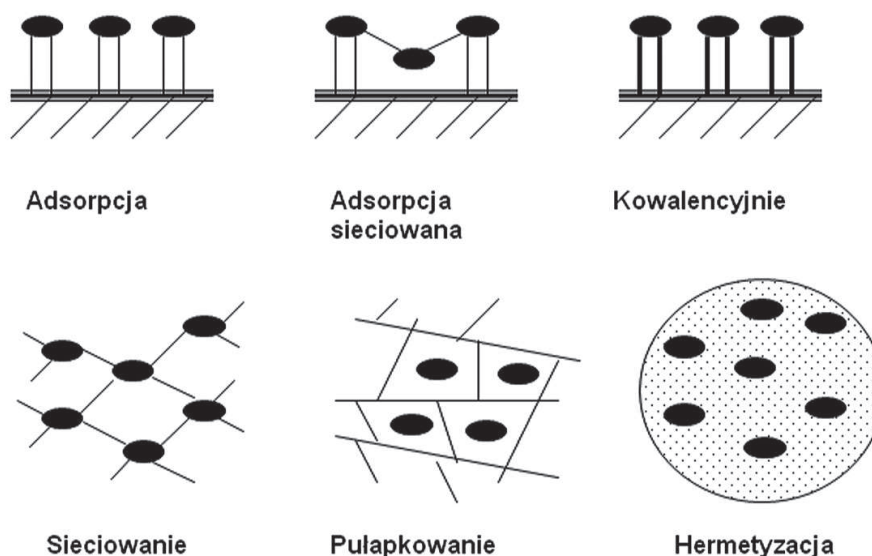
pować przez zanurzenie warstwy nośnej w roztworze innego polimeru, przez natryskiwanie roztworu na nośnik i następujące po tym suszenie lub też przez polimeryzację na powierzchni granicznej [8,10].

Poprzez przepuszczanie przez porowate rury nośne roztworu zawierającego składniki membranotwórcze (tzw. warstwę aktywną) otrzymuje się membrany dynamiczne, które stanowią odmianę wspomnianych powyżej membran kompozytowych. Powstanie membrany możliwe jest dzięki adsorpcji składników aktywnych na powierzchni porowatej rury (nośnika). Według powyższej procedury otrzymuje się membrany węglowe, szklane oraz ceramiczne. Jako składniki do utworzenia warstwy aktywnej stosuje się polielektrolity organiczne lub uwodnione tlenki metali w formie koloidalnej [10].

4. Membrany katalityczne

Innym kierunkiem ciągłego rozwoju nauki dotyczącej tematyki membran jest konstrukcja tzw. membran katalitycznych [10]. W celu poprawy sprawności energetycznej i materiałowej wiele procesów chemicznych wykorzystywanych na skalę przemysłową stosuje katalizatory. Są one stosowane jako ciała stałe, czyli stanowiące osobną fazę, jak i rozpuszczone w mieszaninie reakcyjnej, to znaczy dobrze wymieszane na poziomie molekularnym [8,9]. W reaktorach membranowych istnieje możliwość stosowania dwóch różnych kombinacji katalizatorów: prosta membrana rozdzielająca używana w połączeniu z konwencjonalnym katalizatorem lub membrana katalityczna. Reakcje chemiczne w reaktorach są z reguły prowadzone w obecności katalizatorów immobilizowanych, tzn. zamkniętych w przestrzeni reaktora przez membranę, względnie umieszczonych bezpośrednio na albo w membranie. Szczególnie cenne dla takich zastosowań są membrany wytworzone z materiału wykazującego bezpośrednio właściwości katalityczne, nazywane membranami katalitycznymi [8,9]. Metody immobilizacji katalizatorów w reaktorach membranowych polegają na osadzeniu katalizatora na powierzchni lub wewnątrz membrany. Wśród nich wymienić należy jego adsorpcję, zżelowanie na powierzchni membrany lub wiązanie chemiczne (Rys. 4). Ponadto katalizator może znajdować się w roztworze lub zostać osadzony na nośniku zatrzymanym przez ścianki membrany [8,9].

Przykładem zastosowania membran katalitycznych jest usuwanie zanieczyszczeń z wód prowadzone z zastosowaniem kilku wariantów fotokatalitycznych reaktorów membranowych w których katalizatorem jest TiO_2 , ZrO_2 itp. [12]. Istota „działania” reaktorów polega na naświetlaniu fotokatalizatora:



Rys. 4. Przykłady immobilizacji katalizatorów.

- osadzonego na membranie,
- znajdującego się w postaci suspensji w komorze „zamkniętej” membraną,
- naświetlaniu membrany z uwieczonym w niej fotokatalizatorem,
- naświetlaniu komory przepływowej reaktora membranowego z suspensją fotokatalizatora.

Degradowanymi zanieczyszczeniami mogą być: 4-nitrofenol, fenol, kwasy humusowe, kwas benzoesowy, barwniki organiczne, oleje [12].

5. Membrany węglowe

Szczególnie silny rozwój i wzrost technologii membranowej można zaobserwować w oczyszczaniu ścieków i produkcji wody pitnej [4-7]. Coraz większe znaczenie ma również oczyszczanie ścieków komunalnych i przemysłowych w bioreaktorach membranowych. W tym przypadku, biologicznie oczyszczona woda odpływowa jest odseparowywana od biomasy w modułach ultra- lub mikrofiltracyjnych jednak ograniczona żywotność membran i często niska ich selektywność dla danego procesu separacyjnego jest uważana za niedogodność tego procesu. Jest to szczególnie często obserwowane w przypadku membran polimerowych, które charakteryzują się w wielu przypadkach ograniczoną wytrzymałością chemiczną i termiczną. Stąd też ciągle poszukiwanie nowych materiałów membranowych wykazujących większą selektywność, odporność mechaniczną i termiczną.

Coraz częściej stosowane w systemach oczyszczania ścieków, szczególnie do adsorpcji małocząsteczkowych związków organicznych są membrany węglowe. W czasie procesu filtracji pojawia się problem jednak depozycji i akumulacji zanieczyszczeń na powierzchni membrany, co znacznie zmniejsza jej pojemność sorpcyjną i czas stosowania [13-15]. Wobec powyższych faktów trwają ciągle prace nad nowymi metodami przygotowania membran węglowych które pozwoliłyby na rozwiązanie powyższego problemu.

Ponadto tego typu membrany mogą być z powodzeniem stosowane do rozdziału mieszanin gazów o zbliżonych rozmiarach cząsteczek jak np. O_2/N_2 , CO_2/CH_4 i CO_2/N_2 [13]. Wykazując dużą odporność termiczną i mechaniczną, są one w stanie wytrzymać znaczne różnice ciśnień w trakcie stosowanych procesów [14]. Istotną zaletą membran węglowych jest możliwość ich wielokrotnego stosowania oraz fakt, że ich żywotność jest znacznie większa w porównaniu z membranami syntetycznymi. Mogą być także stosowane do rozdziału lub oczyszczania silnie toksycznych mieszanin, co jest częstym ograniczeniem dla membran polimerowych.

Pomimo wielu zalet koszt uzyskania membran węglowych jest jednym z najważniejszych czynników ograniczających ich powszechne stosowanie. Stąd też wiele badań ukierunkowanych jest na opracowanie optymalnych prekursorów do preparatyki tych materiałów.

Możliwy jest też dodatek węgla aktywnych do powszechnie stosowanych membran polimerowych w celu polepszenia ich właściwości. Węgłe aktywne stanowią materiał porowaty składający się głównie z atomów węgla oraz innych heteroatomów co powoduje, że powierzchnia węgla aktywnego jest niepolarna. Poza powyższymi właściwościami istotnym czynnikiem jest porowatość tych materiałów oraz związana z tym wielkość ich powierzchni. Dodatek tego typu materiałów o silnie rozwiniętej strukturze porowatej np. do systemów membranowych znacznie poprawia skuteczność usuwania toksycznych związków małocząsteczkowych [13,16].

Materiały pochodzenia organicznego od dawna cieszą się niesłabnącym zainteresowaniem jako substraty do produkcji m.in. węgla aktywnych charakteryzujących się silnie rozwiniętą powierzchnią odpowiednimi właściwościami adsorpcyjnymi, dobrą wytrzymałością mechaniczną i odpornością chemiczną oraz łatwością recyklingu lub degradacji zużytego materiału [17-19]. Węgłe aktywne otrzymane z materiałów pochodzenia organicznego, są coraz częściej stosowane w procesach usuwania zanieczyszczeń (np. w przemyśle spożywczym, cukrowniczym,

farmaceutycznym i medycynie) zarówno z fazy gazowej jak i ciekłej. Na uwagę zasługuje fakt, że stosując je można usuwać z dużą wydajnością nawet śladowe ilości zanieczyszczeń [20,21]. Ponadto coraz częściej zwraca się uwagę na wykazywane przez węgle aktywne właściwości jonowymienne, które niekiedy są znacznie lepsze od wykazywanych przez materiały syntetyczne i mineralne [22].

Modyfikacja powierzchni węgla aktywnych, przygotowanych z materiałów pochodzenia organicznego o zróżnicowanym stopniu uwęglenia, w wyniku wprowadzenia do ich struktury określonego heteroatomu, jak np. azotu [23,24], tlenu [25], siarki [26] prowadzi do formowania się na ich powierzchni rozmaitych grup funkcyjnych, co pozwala uzyskać preparaty o zróżnicowanej chemii powierzchni oraz właściwościach teksturalnych. Węgle aktywne wzbogacone w azot cieszą się dużym zainteresowaniem ze względu na możliwości praktycznego stosowania ich m.in. w ochronie środowiska jako adsorbenty do usuwania H_2S , SO_2 , $COCl_2$ [13] lub jako materiału elektrodowego w superkondensatorach [27] oraz jako katalizatorów i nośników katalizatorów [28-33]. Modyfikację tą przeprowadza się na drodze oddziaływania na materiał pochodzenia organicznego czynnikami zawierającymi w swoim składzie azot, jak np. amoniak i jego pochodne, mocznik lub tlenek azotu(II) [18,19,33-35]. Tego typu sorbenty posiadają interesujące właściwości teksturalne oraz wysoką zawartość azotowych grup powierzchniowych wykazujących charakter zasad Lewisa [36].

Ponadto rodzaj i stężenie grup powierzchniowych może być modyfikowane przez różne procesy obejmujące m.in. karbonizację, aktywację (fizyczną lub chemiczną) oraz modyfikację innymi czynnikami stwarzającymi możliwość wprowadzenia pożądanych ugrupowań [37-43]. Grupy powierzchniowe pełnią kluczową rolę poprzez tworzenie potencjalnych wiązań między adsorbentem i adsorbentem, szczególnie w przypadku adsorpcji związków organicznych. W badaniach dotyczących adsorpcji z fazy ciekłej przeprowadzonej z zastosowaniem tego rodzaju sorbentów wykazano, że obecność azotu w jego strukturze przyczynia się do zwiększenia zasadowości jego powierzchni. W przypadku adsorpcji fenolu (wykazującego charakter kwasowy) zaobserwowano wzrost pojemności sorpcyjnej [44].

6. Podsumowanie

Tematyka badawcza dotycząca szeroko rozumianych procesów membranowych ulega ciągłemu rozwojowi ze względu na możliwość zastosowania tej technologii do oczyszczania całej gamy wód odpadowych oraz w procesach oczyszczania i rozdzielania mieszanin gazów powietrza, co jest szczególnie istotne z punktu widzenia ochrony środowiska. Ponadto możliwość odzyskiwania cennych składników skierowuje uwagę na istotne aspekty ekonomiczne. Zwiększone zainteresowanie wykorzystaniem tego typu technologii jest także wynikiem wzrostu świadomości ekologicznej. Procesy membranowe nie wymagają dawkowania chemikaliów i nie powodują transformacji zanieczyszczeń, co pozwala na oszczędności surowców, energii i siły roboczej.

Wobec powyższych faktów obserwuje się ciągły i intensywny rozwój badań dotyczących otrzymania bardziej efektywnych metod, pozwalających na modyfikację membran i tym samym na zmianę ich właściwości fizykochemicznych.

Literatura

- [1] W Zhao, J. Huang, B. Fang, S. Nie, N. Yi, B. Su, H. Li, Ch. Zhao, *J. Membrane Sci.*, **369** (2011) 258
- [2] S.J. Shin, J.P. Kim, H.J. Kim, J.H. Jeon, B.R. Min, *Desalination*, **186** (2005) 1
- [3] A.K. Pabby, S.S.H. Rizvi, A.M. Sastre, *Membrane Separations - Chemical, Pharmaceutical, Food, and Biotechnological Applications*, CRC Press, Taylor & Francis Group, LLC, New York, 2009
- [4] J-H. Kim, P-K. Park, Ch-H. Lee, H-H. Kwon, *J. Membrane Sci.*, **321** (2008) 190

- [5] G. Centi, S. Perathoner, *Appl. Catal. B: Environ.*, **41** (2003) 15
- [6] C.A. Basar, A. Karagunduz, A. Cakici, B. Keskinler, *Water Res.*, **38** (2004) 2117
- [7] A. Bingol, H. Uzun, Y.K. Bayhan, A. Karagunduz, A. Cakici, B. Keskinler, *Bioresource Technol.*, **94** (2004) 245
- [8] N.N. Li, A.G. Fane, W.S. Winston Ho, T. Matsuura, *Advanced membrane technology and applications*, Wiley & Sons, New Jersey, 2008
- [9] J. Ceynowa, *Membrany. Teoria i praktyka: Z. 1* /red R. Wódzki, 2003, 7-29. Fundacja Rozwoju Wydziału Chemii, UMK, Torun 2003
- [10] I.F.J. Vankelecom, *Chem. Rev.*, **102** (2002) 3779
- [11] S. Sachdeva, A. Kumar, *J. Membr. Sci.*, **329** (2009) 2
- [12] R. Molinari, L. Palmisano, E. Drioli, M. Schiavello, *J. Membr. Sci.*, **206** (2002) 399
- [13] A.B. Fuertes, *J. Membr. Sci.*, **177** (2000) 9
- [14] J.E. Koreshand, A. Soffer, *Sep. Sci. Tech.*, **22** (1987) 973
- [15] S.D. Bae, C.W. Lee, L.S. Kang, A. Sakoda, *Desalination*, **202** (2007) 247
- [16] S. Sachdeva, A. Kumar, *J. Membr. Sci.*, **329** (2009) 2
- [17] R. Lebeda, J. Skubiszewska-Zięba, W. Grzegorzczak, *Karbon*, **36** (1998) 417
- [18] M.C.M. Alvim Ferraz, J.L. Cabral Monteiro, *Fuel*, **79** (2000) 645
- [19] L. Wachowski, M. Hofman, *J. Therm. Anal. Cal.*, **83** (2006) 379
- [20] H. Jankowska, A. Świątkowski, J. Choma, *Węgiel aktywny*, WNT Warszawa, 1985
- [21] H. Jankowska, A. Świątkowski, L. Starostin, J. Ławrienienko-Omicynska, *Adsorpcja jonów na węglu aktywnym* PWN Warszawa 1991
- [22] A.M. Puziy, O.I. Poddubnaya, A. Martinez-Alonzo, F. Suarez-Garcia, J.M.D. Tascón, *Karbon*, **40** (2002) 1493
- [23] L. Wachowski, J. Ryczkowski, M. Hofman, S. Pasieczna, *J. Phys. IV France*, **137** (2006) 287
- [24] L. Wachowski, J. Sobczak, M. Hofman *Appl. Surf. Sci.* **253** (2007) 4456
- [25] J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, M.M.A. Freitas, J.J.M. Orfao, *Carbon*, **37** (1999) 1379
- [26] W. Feng, E. Borguet, R.D. Vidic, *Carbon*, **44** (2006) 2990
- [27] K. Jurewicz, K. Babel, A. Ziółkowski, H. Wachowska, *Electrochim. Acta*, **48** (2002) 1491
- [28] L. Wachowski, W. Skupiński, M. Hofman, *Appl. Catal. A: Gen.*, **303(2)** (2006) 230
- [29] M. Hofman, K. Nomura, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **319** (2010) 85
- [30] M. Hofman, *Catal. Commun.*, **12** (2010) 30
- [31] H.U. Blaser, *Modern Synthesis Methods*, Ed. B. Ernst, Ch. Leumann, Verlag Helvetica Chimica Acta, Basel, 1995, p. 195
- [32] M. Besson, P. Gallezot, A. Perrard, C. Pinel *Catalysis Today* **102-103** (2005) 160
- [33] Z. Kowalczyk, J. Sentek, S. Jodzis, R. Diduszko, A. Presz, A. Terzyk, Z. Kucharski, J. Suwalski, *Carbon* **34(3)** (1996) 403
- [34] S. Jasięńko, *Chemia i fizyka węgla*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1995
- [35] R. Ch. Bansal, M. Goyal, *Activated carbon adsorption*, CRC Press Taylor & Francis Group, New York, 2005
- [36] L. Wachowski, A. Grodzicki, P. Piszczek, M. Richert, M. Hofman, *React Kinet. Catal. Lett.*, **91 (1)** (2007)
- [37] M. Hofman, L. Wachowski, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **92(2)** (2007) 355
- [38] H. Marsh, F. Rodriguez-Reinoso, *Activated Carbon*, Elsevier Science & Technology Books, New York, 2006
- [39] L. Wachowski, W. Skupiński, M. Hofman, *Thermochim. Acta*, **448** (2006) 7
- [40] J.P. Boitiaux, J. Cosyns, S. Vasudevan, *Appl. Catal.*, **15** (1985) 317
- [41] J. Przepiórki, *J. Hazard. Mater.*, **135** (2006) 453
- [42] B.C. Pan, Y. Xiong, Q. Su, A.M. Li, J.L. Chen, Q.X. Hang, *Chemosphere*, **51** (2003) 953
- [43] J. Bimer, P.D. Salbut, S. Berlozecki, J.-P. Boudou, E. Broniek, T. Siemienińska, *Fuel*, **77** (1998) 519
- [44] M. Hofman, F. Domka, *Właściwości adsorpcyjne materiałów odpadowych pochodzenia organicznego Wybrane problemy jakości wyrobów przemysłowych (Selected Problems of Quality of Industrial Products)*, Editor: Jerzy Żuchowski, Wyd. Politechniki Radomskiej, Radom, 2010, p. 174