

Justyna KAŻMIERCZAK-RAŻNA, Piotr NOWICKI, Robert PIETRZAK

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii
Pracownia Chemii Stosowanej
ul. Umultowska 89b, 61-614 Poznań
e-mail: justykaz@amu.edu.pl, piotrnnow@amu.edu.pl, pietrob@amu.edu.pl

Wykorzystanie promieniowania mikrofalowego w preparatyce adsorbentów węglowych

The Use of Microwave Radiation in Preparation of the Carbonaceous Adsorbents

Activated carbons from low quality hay were obtained with the use of microwave heating and applied as adsorbents of gaseous pollutants of acidic character. The precursor was subjected to pyrolysis at 400°C in nitrogen atmosphere and next to physical activation with CO₂ at 500÷700°C. The influence of process variables such as the temperature and activation time on elemental composition, textural parameters, chemical character of the surface and sorption properties of the products obtained was studied. The sorption properties of the activated carbons obtained were characterized by determination of hydrogen sulphide and nitrogen dioxide adsorption from the flux of gases, in dry and wet conditions. Depending on the procedure of activation, the final products were microporous carbons of rather low surface area ranging from 218 to 325 m²/g and pore volume from 0.16 to 0.22 cm³/g, showing clearly basic character of the surface. The results obtained in our study have proved that by activation of biodegradable waste materials it is possible to produce carbonaceous adsorbents with relatively high sorption ability toward toxic gases, reaching to 20.9 and 46.8 mg/g for hydrogen sulfide and nitrogen dioxide, respectively. The results have also showed that effectiveness of H₂S and NO₂ removal from the flux of gases depends on a large extent on the temperature and time of activation as well as adsorption conditions. All materials under investigation showed higher sorption capacity towards both gases in wet conditions, when steam was present in the gas stream. The results obtained in our study have also proved that after a suitable optimization of carbonaceous sorbents production procedure, activation with the use of microwave radiation may be a cheaper and faster alternative for conventional heating applied nowadays.

Keywords: activated carbons, microwave radiation, adsorption from gas phase

Wprowadzenie

Przemysłowa produkcja węgla aktywnych oparta jest na fizycznej lub chemicznej aktywacji prekursorów węglowych, takich jak: drewno, torf, węgle brunatne i kamienne [1-3]. Niezależnie od wariantu aktywacji i rodzaju używanego czynnika aktywującego procesy te bazują na ogrzewaniu konwencjonalnym. Ogrzewanie tego typu ma, niestety, kilka wad, wśród których należy wymienić przede wszystkim duże zużycie energii wynikające z długiego czasu nagrzewania reaktora do odpowiedniej temperatury, nierównomierne ogrzewanie materiałów w całej ich

objętości oraz konieczność prowadzenia procesów karbonizacji i aktywacji w wysokich temperaturach, co wpływa znacząco na wysokość kosztów produkcji. Dlatego też ciągle prowadzi się badania nad opracowaniem nowych rozwiązań technologicznych, umożliwiających zarówno wyeliminowanie tych wad, jak i obniżenie kosztu wytwarzania adsorbentów węglowych. Jak wynika z doniesień literaturowych [4-7], bardzo efektywnym i zarazem konkurencyjnym rozwiązaniem dla ogrzewania konwencjonalnego może być wykorzystanie w preparatyce węgla aktywnych energii promieniowania mikrofalowego.

Energia tego typu może być rozpraszana w materiałach według różnych mechanizmów, w efekcie czego wyróżniamy trzy zasadnicze typy materiałów pod kątem zachowania się w polu mikrofalowym, a mianowicie izolatory (całkowicie przepuszczalne dla mikrofal), przewodniki (odbijające mikrofałe od swojej powierzchni) oraz absorbenty, które to całkowicie lub częściowo pochłaniają promieniowanie mikrofalowe, dzięki czemu możliwe jest ich ogrzanie. Aby ciało stałe mogło być ogrzane, konieczne jest występowanie w jego strukturze mediów grzewczych, czyli substancji o budowie polarnej, np. wody, które posiadają duże straty dielektryczne (czyli straty energii elektrycznej wydzielane w postaci ciepła), przy czym im wyższa jest ich wartość, tym większa skuteczność zamiany energii mikrofalowej w energię cieplną. Istotny wpływ na skuteczność ogrzewania mikrofalowego mają także dipolowy czas relaksacji (czas, w jakim układ zawierający cząsteczki obdarzone trwałymi momentami dipolowymi reaguje na zmiany zewnętrznego pola elektrycznego), przewodnictwo jonowe oraz objętość próbki. Szczególnie wart uwagi jest fakt, iż podczas ogrzewania mikrofalowego proces nagrzewania próbki rozpoczyna się od jej wnętrza, dzięki czemu osiągnięcie końcowej temperatury procesu wymaga znacznie krótszego czasu, a tym samym mniejszego nakładu energii, ponadto umożliwia to syntezę materiału o bardziej jednolitej strukturze porowatej [8-10].

W ostatnim czasie nastąpił wyraźny wzrost zainteresowania promieniowaniem mikrofalowym i możliwością jego potencjalnego wykorzystania w różnych dziedzinach nauki oraz nowoczesnych technologiach przemysłowych. Mikrofałe posiadają bowiem zdolność do ogrzewania na poziomie molekularnym, co niewątpliwie sprzyja efektywnemu, szybkiemu i homogenicznemu przebiegowi reakcji termicznych. Nic więc dziwnego, że ogrzewanie mikrofalowe znalazło również zastosowanie w preparatyce węgla aktywnych. W literaturze przedmiotu pojawia się coraz więcej doniesień na temat prowadzenia procesów pirolizy i/lub aktywacji z użyciem mikrofal [11-14].

Zasadniczym celem badań było otrzymanie serii adsorbentów węglowych poprzez aktywację fizyczną materiału odpadowego, jakim jest niskiej jakości siano (nienadające się do celów paszowych ze względu na skażenie zarodnikami grzybów, bakteriami, roztocami itp.) z wykorzystaniem ogrzewania mikrofalowego. Ponadto zbadano wpływ parametrów procesu aktywacji, takich jak temperatura i czas termostatowania, na właściwości fizykochemiczne otrzymanych węgla aktywnych oraz ich zdolności sorpcyjne wobec zanieczyszczeń gazowych o charakterze kwasowym, reprezentowanych przez siarkowodór i tlenek azotu(IV).

1. Część doświadczalna

1.1. Wytwarzanie adsorbentów węglowych

Niskiej jakości siano (S) w postaci peletu o średnicy ok. 0,5 cm i długości około 0,8 cm poddano procesowi karbonizacji (K). Proces prowadzono w komorze mufowej ogrzewanej za pomocą pieca mikrofalowego (Phoenix, CEM), w atmosferze gazu obojętnego (N_2), którego przepływ wynosił 170 ml/min. Przed rozpoczęciem procesu pirolizy wstępnie przepuszczano azot przez komorę w celu usunięcia powietrza znajdującego się w komorze. Próbkę materiału ogrzewano z szybkością $10^\circ C/min$ od temperatury pokojowej do końcowej temperatury karbonizacji wynoszącej $400^\circ C$. Po osiągnięciu żądanej temperatury końcowej próbkę termostatowano przez 60 minut, a następnie chłodzono do temperatury pokojowej, utrzymując cały czas przepływ azotu. Otrzymany karbonizat poddano procesowi aktywacji fizycznej (A) za pomocą tlenku węgla(IV), którego przepływ wynosił 250 ml/min. Proces prowadzono w tym samym mufowym piecu mikrofalowym co proces karbonizacji, w temperaturze 500, 600 oraz $700^\circ C$, stosując dwa czasy termostatowania, tj. 30 i 60 minut. Po tym czasie próbki chłodzono w atmosferze azotu do osiągnięcia temperatury pokojowej.

1.2. Procedury analityczne

Oznaczenie zawartości popiołu dla prekursora, karbonizatu i węgla aktywnych przeprowadzono zgodnie z Polską Normą PN-ISO 1171:2002. Skład elementarny poszczególnych próbek wyznaczono za pomocą aparatu CHNS Vario EL III (Elementar Analysensysteme GmbH, Niemcy).

Parametry teksturalne otrzymanych węgla aktywnych wyznaczono w oparciu o izotermę niskotemperaturowej adsorpcji-desorpcji azotu, uzyskane za pomocą aparatu Autosorb iQ (Quantachrome Instruments, USA). Powierzchnię właściwą węgla (S) obliczono metodą BET, podczas gdy całkowitą objętość porów odczytano z izotermi adsorpcji przy wartości ciśnienia względnego p/p_0 równego 0,99. Średnią średnicę porów obliczono z równania $D = 4V_t/S$. Objętość mikroporów oraz wielkość ich powierzchni wyznaczono metodą t-plot.

Zawartość powierzchniowych tlenowych grup funkcyjnych o charakterze kwasowym i zasadowym została wyznaczona metodą Boehma [15]. Analiza polegała na zobojętnieniu grup funkcyjnych znajdujących się na powierzchni badanego materiału za pomocą 0,1 M roztworu kwasu chlorowodorowego (w przypadku grup zasadowych) lub za pomocą 0,1 M roztworu wodorotlenku sodu (w przypadku ugrupowań kwasowych). Naważki badanych materiałów węglowych o masie 0,25 g umieszczono w kolbach płaskodennych o pojemności 150 ml. Następnie do kolb dodawano odpowiednio po 25 ml 0,1 M roztworu HCl lub NaOH i umieszczano na wytrząsarce na okres 24 godzin. Po upływie tego czasu mieszaninę odsączano na sączku ilościowym, pobierano dwukrotnie po 10 ml przesącza i miareczkowano w obecności wskaźnika do zmiany zabarwienia. Równolegle wykonywano oznaczenie dla ślepej próby.

Pomiary pH wykonano za pomocą pH-metru firmy Elmetron, model CP-401, wyposażonego w zespoloną elektrodę szklaną EPS-1. Próbki o masie 0,4 g umieszczono we fiolkach, dodawano 20 ml wody destylowanej, a następnie tak przygotowane próbki mieszano przez 12 godzin na mieszadło magnetycznym do uzyskania stanu równowagi. Po tym czasie wykonywano pomiar pH zawiesiny.

Pomiary zdolności sorpcyjnych wobec siarkowodoru i tlenku azotu(IV) prowadzono w warunkach suchych lub wilgotnych (przez złożę węgla aktywnego przepuszczano strumień gazów o 70% wilgotności). Badanie przeprowadzono za pomocą przyrządu do monitorowania stężenia gazów firmy QRAE PLUS, model PGM-2000. Podczas badań rejestrowano stężenie siarkowodoru lub tlenku azotu(IV) oraz powstającego w wyniku redukcji tlenku azotu(II). Przez złożę węgla aktywnego (o uziarnieniu w przedziale 0,75÷1,6 mm i objętości 3 ml) umieszczone w szklanym reaktorze pionowym przepuszczano mieszaninę powietrza i siarkowodoru lub tlenku azotu(IV), zmieszanych ze sobą w takich proporcjach, aby stężenie badanego gazu wynosiło 1000 ppm. Przepływ H_2S/NO_2 i powietrza ustalono odpowiednio na 90 i 360 ml/min. Podczas pomiaru monitorowano czas, w jakim sensor rejestrował poszczególne ppm H_2S lub NO_2 i powstającego w wyniku jego redukcji NO. Ze względu na limity zastosowanych sensorów elektrochemicznych pomiar stężenia H_2S prowadzono do wartości 100 ppm, NO_2 do 20 ppm, a NO do 200 ppm. Po osiągnięciu wartości granicznej odcinano dopływ gazu toksycznego do adsorbenta, a złożę adsorbentu przepłukiwano strumieniem czystego powietrza, rejestrując jednocześnie zmiany stężenia siarkowodoru i tlenku azotu(IV) w strumieniu gazów opuszczających złożę węgla. Pojemności sorpcyjne otrzymanych sorbentów, wyrażone w miligramach H_2S/NO_2 w przeliczeniu na gram adsorbentu, obliczano na podstawie wielkości pola pod wykresem krzywej zmiany stężenia H_2S/NO_2 w gazach odlotowych w funkcji czasu oraz stężenia odpowiedniego gazu toksycznego w gazach wlotowych, czasu przebiecia złoża, szybkości przepływu gazów i masy użytego złoża węglowego. Pojemność adsorpcyjną gazów toksycznych dla badanej próbki obliczono z następującego wzoru:

$$Q_b = Q_a + \left\{ \frac{\left[\left(1000 - \left(\frac{C_b + C_a}{2} \right) \right) \cdot (t_b - t_a) \cdot F_{tot} \cdot M_w \right] \cdot 273}{10^6 \cdot w_t \cdot 22,4 \cdot 273 \cdot T_c} \right\}$$

gdzie:

Q_a - pojemność adsorpcyjna po czasie t_a , mg/g,

Q_b - pojemność adsorpcyjna po czasie t_b , mg/g,

C_a - odczytane stężenie po czasie t_a , ppm,

C_b - odczytane stężenie po czasie t_b , ppm,

F_{tot} - całkowite natężenie przepływu mieszaniny gazów, ml/min,

M_w - masa molowa siarkowodoru/tlenku azotu(IV), g/mol,

w_t - naważka badanego złoża, g,

T_c - temperatura, K.

2. Wyniki i dyskusja

Z danych przedstawionych w tabeli 1 wynika, że skład elementarny otrzymanych węgli aktywnych jest w dość dużym stopniu uzależniony od warunków procesu aktywacji. Otrzymane węgle aktywne charakteryzują się znacznie większym udziałem węgla pierwiastkowego niż prekursor oraz otrzymany w wyniku jego obróbki termicznej w 400°C karbonizat SK, przy czym zawartość C^{daf} zmienia się dość nieregularnie w zależności od temperatury i czasu aktywacji. W przypadku pozostałych pierwiastków obecnych w strukturze badanych węgli można zauważyć pewne tendencje zmian ich zawartości w zależności od parametrów procesu aktywacji. Im wyższa temperatura procesu aktywacji, tym niższa zawartość wodoru i azotu w jej produktach, szczególnie w przypadku próbek aktywowanych przez okres 60 minut. Węgłe poddane aktywacji w temperaturach 600 i 700°C charakteryzują się ponadto nieco wyższą zawartością tlenu i substancji mineralnej (popiołu) niż analogiczne węgle otrzymane podczas aktywacji w 500°C. Wynika to z faktu, iż proces zgazowania powierzchni karbonizatu zachodzi o wiele intensywniej podczas aktywacji w wyższych temperaturach, prowadząc do większego wypału matrycy węglowej, co potwierdzają również znacznie niższe wydajności.

Tabela 1. Skład elementarny prekursora, karbonizatu oraz otrzymanych węgli aktywnych; wydajność procesu karbonizacji oraz aktywacji (% wag.)

Table 1. Elemental composition of the precursor, char and activated carbons obtained; the yield of pyrolysis and activation processes (wt.%)

Próbka	A^d	C^{daf}	H^{daf}	N^{daf}	O^{daf*}	Wydajność
S	5,7	48,1	6,1	1,6	44,2	-
SK	15,9	73,5	4,1	3,0	19,4	33,9
SKA500-30	24,6	80,2	2,6	3,4	13,8	68,1
SKA500-60	22,9	80,1	2,0	3,1	14,8	71,6
SKA600-30	25,1	78,5	1,7	3,0	16,8	60,1
SKA600-60	23,3	78,3	1,5	2,8	17,4	63,3
SKA700-30	27,8	81,0	1,1	2,9	15,0	52,2
SKA700-60	23,8	80,1	0,7	2,8	16,4	57,2

S - prekursor, SK - karbonizat, SKA - węgle aktywne, A^d - zawartość popiołu w stanie suchym, daf - substancja sucha bezpopiołowa, * - ilość obliczona z różnicy

Z danych przedstawionych w tabeli 2 wynika, że aktywacja fizyczna karbonizatu SK w temperaturze 500÷700°C prowadzi do uzyskania węgli aktywnych o niezbyt silnie rozwiniętej powierzchni właściwej, mieszczącej się w przedziale 218÷325 m²/g, i całkowitej objętości porów sięgającej do 0,22 cm³/g. Prawdopodobną przyczyną niezbyt efektywnego rozwinięcia struktury porowatej otrzymanych węgli mogą być dość łagodne warunki termiczne procesu aktywacji, a także zbyt duży rozmiar wyjściowego peletu. Z danych zawartych w tabeli 2 wynika również, iż parametry teksturalne otrzymanych węgli aktywnych, takie jak powierzchnia właściwa, całkowita objętość porów, objętość mikroporów czy też wielkość średniej średnicy porów, zależą w dużej mierze od temperatury, w jakiej

prowadzony był proces aktywacji oraz w mniejszym stopniu od czasu trwania tego procesu.

Tabela 2. Parametry teksturalne węgla aktywnych otrzymanych z niskiej jakości siana

Table 2. Textural parameters of the activated carbons obtained from low quality hay

Próbka	Powierzchnia BET m ² /g	Powierzchnia mikroporów m ² /g	Objętość porów cm ³ /g	Objętość mikroporów cm ³ /g	V _{mic} /V _t	D nm
SKA500-30	218	197	0,16	0,11	0,69	2,85
SKA500-60	233	210	0,16	0,12	0,75	2,78
SKA600-30	282	246	0,20	0,14	0,70	2,81
SKA600-60	283	266	0,18	0,15	0,83	2,55
SKA700-30	316	293	0,22	0,16	0,72	2,73
SKA700-60	325	305	0,21	0,17	0,81	2,59

V_{mic}/V_t - udział mikroporów w całkowitej objętości porów, D - średnia średnica porów

Najmniej korzystne parametry teksturalne wykazują węgle SKA500-30 i SKA500-60, otrzymane poprzez aktywację w temperaturze 500°C, których powierzchnia właściwa i objętość całkowita porów są około 30% mniejsze niż dla analogicznych próbek uzyskanych w temperaturze 700°C. Wpływ czasu aktywacji na wartość poszczególnych parametrów teksturalnych jest znacznie mniejszy niż wpływ temperatury aktywacji. Jak wynika z uzyskanych danych, próbki wygrzewane w strumieniu tlenu węgla(IV) przez okres 60 minut charakteryzują się tylko nieznacznie większą powierzchnią BET niż próbki aktywowane przez 30 minut. Dłuższy czas aktywacji sprzyja jednak wytworzeniu większej ilości mikroporów w strukturze porowatej węgla, o czym świadczy zarówno ich większy udział procentowy w całkowitej objętości porów (V_{mic}/V_t), jak i mniejsze średnie średnice porów. Jest to szczególnie widoczne w przypadku węgla SKA600-30 i SKA600-60.

W celu określenia charakteru chemicznego powierzchni otrzymanych węgla aktywnych wykonano pomiary pH ich wyciągów wodnych oraz wyznaczono zawartość powierzchniowych tlenowych grup funkcyjnych o charakterze kwasowym i zasadowym. Dane przedstawione w tabeli 3 wskazują wyraźnie, iż powierzchnia każdego z badanych węgla wykazuje zasadowy charakter, o czym świadczą zarówno wysokie wartości pH, jak i niewielkie zawartości grup funkcyjnych o charakterze kwasowym. Rodzaj wytworzonych ugrupowań funkcyjnych, jak również ich ilość zależą w dużym stopniu od warunków aktywacji, przy czym tendencje zmian dla grup kwasowych i zasadowych są zupełnie odmienne.

Wraz ze wzrostem temperatury aktywacji zawartość grup kwasowych znacząco maleje. Największą zawartością tego typu ugrupowań (0,48 mmol/g) charakteryzuje się próbka SKA500-30, zawierająca prawie 5-krotnie więcej grup o charakterze kwasowym niż analogiczny węgiel SKA700-30. Jeśli chodzi o wpływ czasu aktywacji, to jest on dość zróżnicowany. W przypadku węgla aktywowanych w temperaturze 500°C nieco więcej grup kwasowych posiada próbka wygrzewana przez 30 minut. Z kolei dla próbek otrzymanych w 600 i 700°C zanotowano dokładnie

odwrotną zależność. W przypadku ugrupowań o charakterze zasadowym zarówno podwyższenie temperatury aktywacji, jak i wydłużenie czasu jej trwania sprzyjają wyraźnie generowaniu ich większej ilości. Najwięcej ugrupowań zasadowych (3,08 mmol/g) zawiera na swej powierzchni próbka SKA700-60, jednak najbardziej zasadowy charakter wykazuje węgiel SKA700-30, w przypadku którego ilość ugrupowań zasadowych jest niemal 25-krotnie wyższa niż grup kwasowych.

Tabela 3. Właściwości kwasowo-zasadowe otrzymanych węgli aktywnych

Table 3. Acid-base properties of the activated carbons obtained

Próbka	pH	Zawartość grup kwasowych, mmol/g	Zawartość grup zasadowych, mmol/g	Zawartość całkowita mmol/g
SKA500-30	9,9	0,48	2,05	2,53
SKA500-60	9,0	0,34	2,57	2,91
SKA600-30	10,4	0,22	2,14	2,36
SKA600-60	8,7	0,28	2,78	3,06
SKA700-30	10,6	0,10	2,49	2,59
SKA700-60	9,0	0,24	3,08	3,32

W celu zbadania przydatności otrzymanych materiałów węglowych pod kątem usuwania zanieczyszczeń z fazy gazowej przeprowadzono pomiary adsorpcji siarkowodoru i tlenku azotu(IV) w warunkach suchych i wilgotnych. Jak wynika z danych zebranych w tabeli 4, otrzymane węgle wykazują bardzo zróżnicowane zdolności sorpcyjne wobec tych dwóch zanieczyszczeń gazowych, przy czym niezależnie od warunków syntezy każdy z badanych węgli wykazuje zdecydowanie większą skuteczność podczas usuwania tlenku azotu(IV) ze strumienia powietrza. Znaczny wpływ na efektywność usuwania H₂S i NO₂ mają warunki termiczne procesu aktywacji i czas wygrzewania próbek w temperaturze końcowej aktywacji. Łatwo również zauważyć, że skuteczność usuwania obu zanieczyszczeń gazowych zależy w bardzo dużym stopniu od warunków prowadzenia adsorpcji. Pojemności sorpcyjne uzyskiwane przez niektóre z węgli aktywnych podczas adsorpcji w warunkach wilgotnych są bowiem nawet o kilkanaście mg/g_{ads} wyższe niż podczas sorpcji w warunkach suchych.

Najbardziej efektywny w usuwaniu siarkowodoru podczas adsorpcji w warunkach suchych okazał się węgiel SKA700-60, otrzymany poprzez aktywację karbonizatu SK w temperaturze 700°C przez okres 60 minut, którego pojemność sorpcyjna była ponad 7-krotnie wyższa niż dla analogicznej próbki otrzymanej w temperaturze 500°C. Ten sam węgiel charakteryzował się również najwyższą skutecznością pochłaniania siarkowodoru ze strumienia wilgotnego powietrza, co więcej, w tym przypadku jego pojemność była ponad 17-krotnie wyższa niż dla węgla SKA500-60. Wpływ temperatury aktywacji jest znacznie mniej zaznaczony w przypadku adsorpcji tlenku azotu(IV). Świadczy o tym fakt, iż pojemność sorpcyjna najskuteczniejszego z adsorbentów (SKA700-30, 40,0 mg/g_{ads}) podczas usuwania NO₂ w warunkach suchych jest zaledwie 2,5-krotnie większa od pojemności uzyskanej dla najmniej skutecznego z badanych węgli - SKA500-30. Jeszcze

mniejszą różnicę pomiędzy pojemnością najbardziej (SKA700-60) i najmniej (SKA500-60) skutecznego adsorbentu zanotowano podczas adsorpcji w warunkach wilgotnych.

Tabela 4. Zdolności sorpcyjne węgla aktywnych uzyskane podczas adsorpcji H₂S i NO₂ w warunkach suchych i wilgotnych

Table 4. H₂S and NO₂ breakthrough capacities of the activated carbons obtained in dry and wet conditions

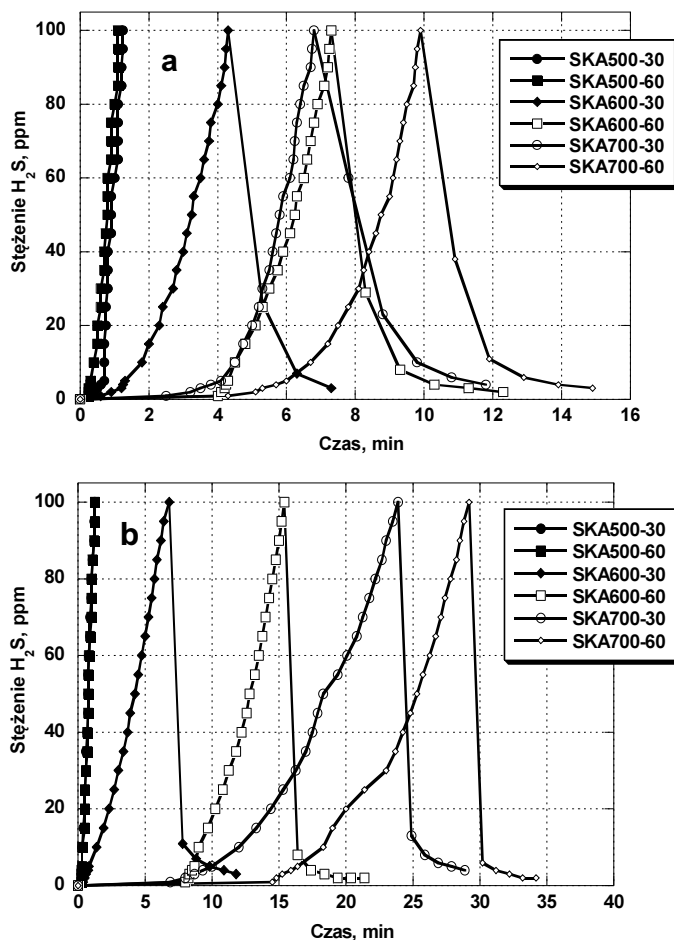
Próbka	H ₂ S, mg/g		NO ₂ , mg/g	
	Warunki suche	Warunki wilgotne	Warunki suche	Warunki wilgotne
SKA500-30	1,0	1,2	16,2	33,1
SKA500-60	1,1	1,3	16,8	27,6
SKA600-30	3,4	5,3	22,0	34,8
SKA600-60	6,1	11,7	27,5	34,2
SKA700-30	5,7	18,1	40,0	43,2
SKA700-60	7,5	20,9	35,7	46,8

Jak wspomniano wcześniej, kolejnym czynnikiem wpływającym na wielkość osiąganych pojemności sorpcyjnych jest czas aktywacji, przy czym wpływ tego parametru jest dość zróżnicowany w przypadku obu adsorbatów. Pojemność sorpcyjna próbek SKA500-30 i SKA500-60 wobec siarkowodoru praktycznie w ogóle nie zależy od czasu aktywacji, na co wskazują prawie identyczne rezultaty uzyskane podczas sorpcji w warunkach suchych i wilgotnych. W przypadku pozostałych węgla wydłużenie czasu aktywacji prowadzi do wyraźnej poprawy zdolności sorpcyjnych wobec tego gazu, szczególnie w przypadku próbki SKA700-60, dla której zaobserwowano ponad 2-krotny wzrost pojemności sorpcyjnej. Podczas adsorpcji tlenu azotu(IV) w warunkach suchych wydłużenie czasu aktywacji z 30 do 60 minut wpływa korzystnie na pojemność sorpcyjną węgla aktywowanych w temperaturach 500 i 600°C. Co ciekawe, podczas adsorpcji w warunkach wilgotnych na skutek wydłużenia czasu aktywacji poprawie ulega jedynie pojemność sorpcyjna węgla SKA700-60. Dokładne wyjaśnienie tego zagadnienia wymaga jednak dalszych badań.

W celu dokładniejszego zobrazowania procesów zachodzących w złożu węglowym podczas adsorpcji w warunkach suchych i wilgotnych na rysunkach 1-3 przedstawiono krzywe zmian stężenia siarkowodoru oraz tlenu azotu(IV) i (II).

Jak wynika z danych zamieszczonych na rysunkach 1a i 1b, kształt krzywych zmian stężenia H₂S jest bardzo zbliżony niezależnie od warunków sorpcji, co sugeruje, że obecność pary wodnej w strumieniu gazów nie wpływa znacząco na mechanizm sorpcji tego gazu. Podczas adsorpcji w warunkach wilgotnych czas, po którym odnotowywano moment przebiccia złoża oraz kolejne ppm H₂S w gazach opuszczających złożo, jest jednak znacznie dłuższy, co potwierdza korzystny wpływ pary wodnej na uzyskiwane pojemności sorpcyjne. Po odcięciu dopływu siarkowodoru do adsorbenta obserwuje się gwałtowny spadek jego stężenia w ga-

zach opuszczających złożę (szczególnie w warunkach wilgotnych), co sugeruje jego trwale związanie w strukturze adsorbentu.

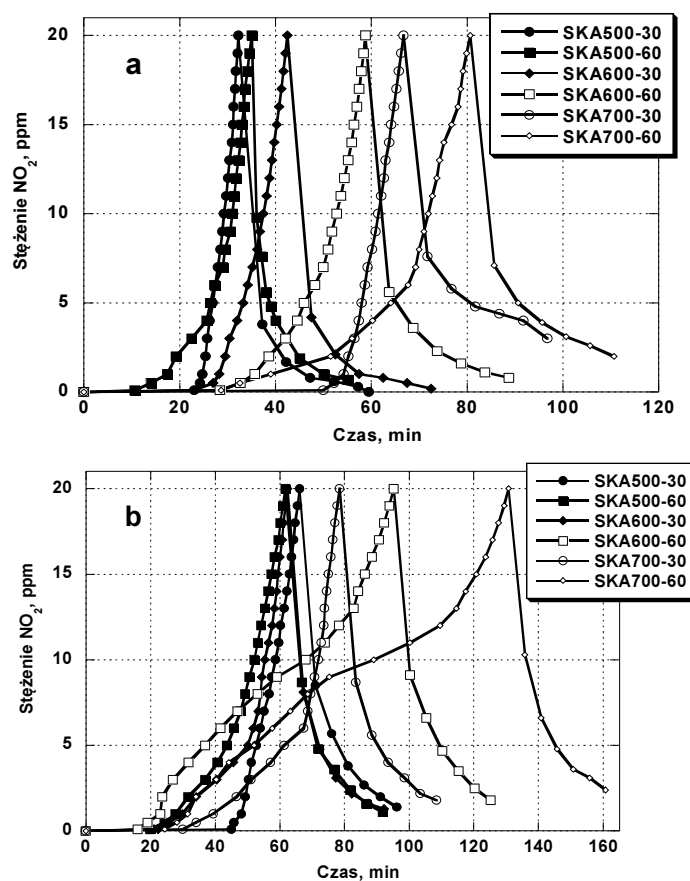


Rys. 1. Krzywe zmian stężenia H₂S podczas adsorpcji w warunkach suchych (a) i wilgotnych (b)

Fig. 1. H₂S breakthrough curves for the activated carbons studied in dry (a) and wet conditions (b)

Porównując kształt krzywych przedstawionych na rysunkach 2a i 2b, można stwierdzić, że obecność wody nie wpływa także w większym stopniu na mechanizm sorpcji tlenku azotu(IV). Jedyne w przypadku próbek SKA700-30 i SKA700-60 przebieg krzywych ma nieco inny charakter, co w pewnym sensie może tłumaczyć ich wyższe pojemności sorpcyjne w porównaniu z pozostałymi węglami. W odróżnieniu od siarkowodoru stężenie NO₂ w gazach opuszczających złożę adsorbentu podczas jego przepłukiwania strumieniem czystego powietrza nie spada gwałtownie, a w przypadku niektórych węgli nie osiąga ono wartości równej 0 nawet po 30 minutach. Może to świadczyć o tym, że dość duża część NO₂ została

słabo zaadsorbowana (zwłaszcza w przypadku próbek SKA700-30 i SKA700-60) i jest uwalniana podczas przepłukiwania złoża strumieniem powietrza.

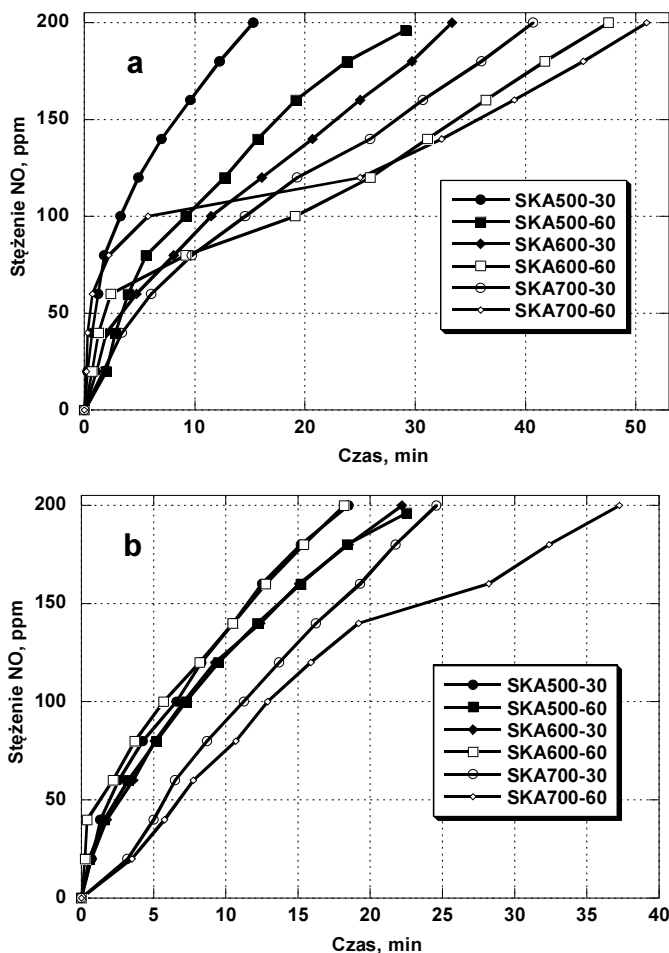


Rys. 2. Krzywe zmian stężenia NO₂ podczas adsorpcji w warunkach suchych (a) i wilgotnych (b)

Fig. 2. NO₂ breakthrough curves for the activated carbons studied in dry (a) and wet conditions (b)

Przedstawione na rysunkach 3a i 3b krzywe stężenia NO obrazują zachodzącą na powierzchni omawianych węgli aktywnych redukcję NO₂ do NO. Z przebiegu tych krzywych widać, że badane węgle aktywne charakteryzują się dość dużym potencjałem redukcyjnym wobec NO₂, przy czym dla większości z badanych węgli intensywność redukcji jest znacznie większa w warunkach wilgotnych. Największy potencjał redukcyjny w warunkach suchych wykazuje węgiel SKA500-30, w przypadku którego maksymalna wartość stężenia NO równa 200 ppm została osiągnięta w ciągu 15 minut od rozpoczęcia testu adsorpcyjnego. W przypadku warunków wilgotnych dla większości węgli czas osiągnięcia wartości 200 ppm mieści się w przedziale 15÷25 minut. Jedynie w przypadku węgla SKA700-60 czas ten jest znacznie dłuższy. Niestety, z ekologicznego punktu widzenia redukcja NO₂ do NO

jest niekorzystna, w związku z czym dalsze badania powinny być skoncentrowane na jej znacznym ograniczeniu.



Rys. 3. Krzywe zmian stężenia NO podczas adsorpcji w warunkach suchych (a) i wilgotnych (b)

Fig. 3. NO breakthrough curves for the activated carbons studied in dry (a) and wet conditions (b)

Podsumowanie

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, iż adsorpcja na węglach aktywnych otrzymanych poprzez aktywację fizyczną niskiej jakości siana z wykorzystaniem ogrzewania mikrofalowego może być skuteczną metodą usuwania zanieczyszczeń gazowych o charakterze kwasowym, w szczególności tlenku azotu(IV). Wykazano również, że znaczny wpływ na parametry teksturalne, charakter chemiczny wytworzonych adsorbentów węglowych oraz ich zdolności sorpcyjne

wobec gazów toksycznych mają przede wszystkim warunki termiczne procesu aktywacji, a także czas jego trwania. Optymalnymi parametrami dla wytwarzania efektywnych adsorbentów okazały się temperatura 700°C i czas 60 minut. Otrzymany w tych warunkach węgiel jest w stanie zaadsorbować ok. 21 mg siarkowodoru i 47 mg/g_{ads} tlenku azotu(IV). Uzyskane wyniki wykazały również, że niezbędna jest dalsza optymalizacja procesu wytwarzania węgla aktywnych, mająca na celu uzyskanie materiałów o znacznie silniej rozwiniętej strukturze porowatej, a ponadto o nieco innym charakterze chemicznym powierzchni, aby zminimalizować w znacznym stopniu proces redukcji NO₂ do NO.

Podziękowania

Justyna Kaźmierczak-Rażna jest stypendystką Fundacji Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu na rok akademicki 2015/2016.

Literatura

- [1] Veksha A., Sasaoka E., Uddin M.A., The influence of porosity and surface oxygen groups of peat-based activated carbons on benzene adsorption from dry and humid air, *Carbon* 2009, 47, 2371-2378.
- [2] Wang T., Tan S., Liang Ch., Preparation and characterization of activated carbon from wood via microwave-induced ZnCl₂ activation, *Carbon* 2009, 47, 1880-1883.
- [3] Bagreev A., Menendez J.A., Dukano I., Tarasenko Y., Bandosz T.J., Bituminous coal-based activated carbons modified with nitrogen as adsorbents of hydrogen sulfide, *Carbon* 2004, 42, 469-476.
- [4] Menendez J., Inguanzo M., Pis J., Microwave-induced pyrolysis of sewage sludge, *Water Res.* 2002, 36, 3261-3264.
- [5] Yagmur E., Ozmak M., Aktas Z., A novel method for production of activated carbon from waste tea by chemical activation with microwave energy, *Fuel* 2008, 87, 3278-3285.
- [6] Jiang J., Ma X., Experimental research of microwave pyrolysis about paper mill sludge, *Appl. Thermal Eng.* 2011, 31, 3897-3903.
- [7] Kaźmierczak-Rażna J., Pietrzak R., The use of microwave radiation for obtaining carbonaceous adsorbents from biomass and their use in elimination of inorganic pollutants, *Adsorption*, DOI: 10.1007/s10450-015-9713-5.
- [8] Motasemi F., Afzal M.T., A review on the microwave-assisted pyrolysis technique, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2013, 28, 317-330.
- [9] Thostenson E.T., Chou T.-W., Microwave processing: fundamentals and applications, *Composites: Part A* 1999, 30, 1055-1071.
- [10] Jones D.A., Lelyveld T.P., Mavrofidis S.D., Kingman S.W., Miles N.J., Microwave heating applications in environmental engineering - a review, *Res. Con. Rec.* 2002, 34, 75-90.
- [11] Czepirski L., Łaciak B., Komorowska-Czepirska E., Wykorzystanie promieniowania mikrofalowego w technologii adsorbentów węglowych, [w:] *Węgiel aktywny w ochronie środowiska i przemyśle*, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2006.
- [12] Rumian M., Czepirski L., Zastosowanie promieniowania mikrofalowego w technologii adsorpcyjnej, *Przemysł Chemiczny* 2005, 85, 329-332.
- [13] Vongpradubchai S., Rattanadecho P., The microwave processing of wood using a continuous microwave belt drier, *Chem. Eng. Process* 2009, 48, 997-1003.

- [14] Yang K., Peng J., Srinivasakannan C., Zhang L., Xia H., Duan X., Preparation of high surface area activated carbon from coconut shells using microwave heating, *Bioresource Technol.* 2010, 101, 6163-6169.
- [15] Nowicki P., Kazmierczak J., Pietrzak R., Comparison of physicochemical and sorption properties of activated carbons prepared by physical and chemical activation of cherry stones, *Powder Technol.* 2015, 269, 312-319.

Streszczenie

W pracy przedstawiono wyniki badań dotyczących wytwarzania węgla aktywnych z niskiej jakości siana oraz oceny ich przydatności do usuwania zanieczyszczeń gazowych o charakterze kwasowym. Materiał wyjściowy poddano w pierwszej kolejności procesowi pirolizy w temperaturze 400°C, a następnie aktywacji za pomocą tlenku węgla(IV), z wykorzystaniem ogrzewania mikrofalowego. Zbadano wpływ czasu i temperatury aktywacji na skład elementarny, parametry teksturalne i charakter chemiczny powierzchni otrzymanych adsorbentów węglowych oraz ich zdolności sorpcyjne wobec siarkowodoru i tlenku azotu(IV). W wyniku aktywacji otrzymano serię adsorbentów węglowych o dość słabo rozwiniętej strukturze porowatej (powierzchnia właściwa rzędu 218÷325 m²/g, objętość całkowita porów od 0,16 do 0,22 cm³/g), cechujących się wyraźnie zasadowym charakterem powierzchni. Przeprowadzone testy adsorpcyjne wykazały, że otrzymane węgle aktywne wykazują dość zróżnicowane zdolności sorpcyjne wobec siarkowodoru i tlenku azotu(IV), które w znacznym stopniu zależą od warunków prowadzenia adsorpcji, jak również temperatury i czasu aktywacji. Dla każdego z badanych węgla aktywnych znacznie wyższe pojemności sorpcyjne uzyskano podczas adsorpcji w warunkach wilgotnych, gdy przez złożę adsorbentu była przepuszczana mieszanina H₂S lub NO₂ i powietrza o wilgotności 70%. Wyniki uzyskane w trakcie badań pozwalają przypuszczać, że po odpowiedniej optymalizacji procesu wytwarzania aktywacja fizyczna z wykorzystaniem promieniowania mikrofalowego może stanowić ciekawą alternatywę dla obecnie stosowanego w produkcji przemysłowej węgla aktywnych ogrzewania konwencjonalnego.

Słowa kluczowe: węgle aktywne, promieniowanie mikrofalowe, adsorpcja z fazy gazowej