

Piotr NOWICKI, Justyna KAŻMIERCZAK-RAŻNA, Robert PIETRZAK

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

Właściwości fizykochemiczne i sorpcyjne węgli aktywnych otrzymanych przez aktywację skór owoców cytrusowych oraz niskiej jakości węgla brunatnego

Physicochemical and Sorption Properties of Activated Carbons Obtained from Citrus Fruit Peels and Low Quality Lignite

Common citrus fruit peels (banana, grapefruit and orange) as well as low quality lignite were used as precursors for the preparation of cheap activated carbons. In the first step, each of the precursors was air-dried at 110°C, crushed and sieved to the grain size of 5-6 mm. Next the crushed materials were divided into two parts and subjected to two different treatments: direct activation of the precursors with carbon dioxide or pyrolysis of raw materials followed by physical activation with carbon dioxide. The effect of two variants of thermo-chemical treatment on the elemental composition, textural parameters and acidic-basic character of the surface of adsorbents prepared has been tested. Finally, the activated carbons were tested as adsorbents against two very hazardous and widespread gas pollutants, namely nitrogen dioxide and hydrogen sulphide, as well as toward inorganic and organic liquid pollutants represented by iodine and methylene blue. Depending on the precursor as well as method of preparation, the final products were microporous or mesoporous activated carbons with rather poorly developed surface area ranging from 107 to 527 m²/g and total pore volume from 0.09 to 0.37 cm³/g, showing strongly basic character of the surface. The results obtained have also proved that a proper choice of activation procedure for biomass or low quality lignite allows to produce effective adsorbents with good sorption capacity toward gaseous and liquid pollutants, especially for nitrogen dioxide and iodine.

Keywords: citrus fruit peels, lignite, direct/physical activation, NO₂/H₂S removal, adsorption from liquid phase

Wstęp

Największym zainteresowaniem wśród technik wykorzystywanych do oczyszczania gazów odlotowych i ścieków cieszą się w obecnym czasie procesy adsorpcyjne [1]. W procesach tego typu wykorzystuje się bardzo szeroką gamę adsorbentów zarówno pochodzenia nieorganicznego, takich jak: szkła porowate, zeolity, sita molekularne, tlenek chromu(III), tlenek glinu czy też żele krzemionkowe [2-9],

jak i materiały organiczne, wśród których wymienić należy przede wszystkim węgle aktywne [1, 10, 11], a także w mniejszym stopniu aktywowane włókna węglowe, sadze węglowe, molekularne sita węglowe, nanorurki węglowe oraz uporządkowane węgle mezoporowate [12-16]. Niewątpliwie największe perspektywy otwierają się jednak przed węglami aktywnymi, które mogą być wykorzystywane nie tylko jako adsorbenty, ale również jako nośniki katalizatorów lub samodzielne katalizatory, czynniki redukujące [10, 11, 17] czy też materiały elektrodowe dla nowoczesnych źródeł energii, np. superkondensatorów [18, 19].

Tak szerokie spektrum wykorzystania węgla aktywnych wynika z ich unikalnych właściwości fizykochemicznych, jak również relatywnie niskiego kosztu produkcji, bogatej bazy surowcowej i stosunkowo łatwej utylizacji zużytego materiału. Prekursorami węgla aktywnych wykorzystywanymi na skalę przemysłową są przede wszystkim węgle kopalne o różnym stopniu metamorfizmu (od węgla brunatnych [20] aż po antracyty [21]), a także drewno [22], torf [23] i łupiny kokosów [24]. W literaturze przedmiotu można jednak znaleźć coraz większą liczbę doniesień na temat otrzymywania węgla aktywnych poprzez aktywację różnego rodzaju materiałów odpadowych, zarówno pochodzenia roślinnego [25, 26], jak i przemysłowego [27, 28].

W związku z powyższym celem niniejszej pracy było otrzymanie dwóch serii węgla aktywnych poprzez aktywację bezpośrednią i fizyczną skór owoców cytrusowych oraz węgla brunatnego o wysokiej zawartości substancji mineralnej, a także ocena ich przydatności pod kątem usuwania gazów toksycznych o charakterze kwasowym (reprezentowanych przez tlenek azotu(IV) i siarkowódór) oraz nieorganicznych i organicznych zanieczyszczeń ciekłych, o rozmiarach porównywalnych do cząsteczek jodu i błękitu metylenowego. Dodatkowo zbadano wpływ wariantu aktywacji na efektywność kształtowania struktury porowatej węgla aktywnych, właściwości kwasowo-zasadowe powierzchni oraz ich skład chemiczny.

1. Część doświadczalna

1.1. Wytwarzanie węgla aktywnych

Jako prekursorzy do wytwarzania węgla aktywnych wykorzystano skóry trzech owoców cytrusowych: banana (B), grejpfruta (G) i pomarańczy (P) oraz węgiel brunatny (W), charakteryzujący się wysoką zawartością domieszek nieorganicznych, pochodzący z odkrywki „Lubstów”.

Każdy z materiałów wyjściowych po uprzednim wysuszeniu w temperaturze 110°C i rozdrobnieniu do uziarnienia 5÷6 mm poddano dwóm wariantom obróbki termochemicznej, tj. jednoetapowej aktywacji bezpośredniej (AB) za pomocą tlenku węgla(IV) oraz dwuetapowej aktywacji fizycznej (AF), obejmującej karbonizację każdego z prekursorów, a następnie częściowe zgazowanie otrzymanych karbonizatów, także za pomocą CO₂. Każdy z procesów technologicznych prowadzono w kwarcowym reaktorze rurowym ogrzewanym za pomocą pieca oporowego. Pirolizę materiałów wyjściowych prowadzono w atmosferze azotu, którego

przepływ wynosił 170 ml/min. Próbkę ogrzewano od temperatury pokojowej do końcowej temperatury procesu pirolizy (700°C) z szybkością 10°C/min. Po osiągnięciu temperatury końcowej próbkę termostatowano przez 60 minut, a następnie chłodzono w przepływie gazu obojętnego. Proces aktywacji bezpośredniej prowadzono w temperaturze 750°C, natomiast aktywację fizyczną karbonizatów w temperaturze 850°C. Przepływ tlenku węgla(IV) podczas obu wariantów aktywacji wynosił 250 ml/min, a czas termostatowania próbek 30 minut.

1.2. Charakterystyka otrzymanych węgla aktywnych

Zawartość popiołu węgla aktywnych oznaczono zgodnie z Polską Normą PN-ISO 1171:2002. Skład elementarny poszczególnych materiałów węglowych wyznaczono za pomocą aparatu CHNS Vario EL III (Elementar Analysensysteme GmbH). Zawartość tlenu obliczono z różnicy.

Parametry teksturalne węgla aktywnych wyznaczono na podstawie izoterm niskotemperaturowej adsorpcji/desorpcji azotu w temperaturze -196°C, uzyskanych za pomocą analizatora Autosorb iQ firmy Quantachrome. Do obliczenia powierzchni właściwej S otrzymanych węgla aktywnych wykorzystano metodę BET. Całkowitą objętość porów V_t odczytywano przy ciśnieniu względnym $p/p_0 = 0,99$. Średnią średnicę porów D wyznaczono z zależności $D = 4V_t/S$. Objętość i powierzchnię mikroporów obliczono metodą t-plot.

Pomiary pH wodnych wyciągów węgla aktywnych wykonano za pomocą pH-metru CP - 401 (Elmetron) wyposażonego w elektrodę szklaną EPS-1, zgodnie z procedurą opisaną w pracy [29].

Ilość tlenowych grup funkcyjnych o charakterze kwasowym i zasadowym obecnych na powierzchni badanych adsorbentów węglowych wyznaczono metodą Boehma [30].

1.3. Adsorpcja zanieczyszczeń gazowych

Ocenę zdolności sorpcyjnych węgla aktywnych wobec tlenku azotu(IV) i siarkowodoru przeprowadzono za pomocą przyrządu do monitorowania stężenia gazów PGM-2000 (RAE Systems). Próbkę węgla aktywnego o objętości 3 ml i uziarnieniu od 0,75 do 1,6 mm umieszczano w szklanym reaktorze pionowym o średnicy 9 mm, a następnie przez złożę przepuszczano mieszaninę powietrza i gazu toksycznego, zmieszanych ze sobą w takich proporcjach, aby stężenie NO_2 lub H_2S wynosiło 1000 ppm. Sumaryczny przepływ gazów przez złożę adsorbentu wynosił 450 ml/min. Testy sorpcyjne prowadzono w warunkach suchych (S) i wilgotnych (W, 70% wilgotności). Podczas pomiaru, w czasie rzeczywistym rejestrowano poszczególne ppm NO_2 lub H_2S w strumieniu gazów opuszczających złożę adsorbentu. Dodatkowo mierzono stężenie NO , który powstaje na skutek redukcji NO_2 w wyniku reakcji z powierzchnią materiałów węglowych. Pojemności sorpcyjne otrzymanych sorbentów, wyrażone w miligramach $\text{NO}_2/\text{H}_2\text{S}$ 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, według wzoru zamieszczonego w pracy [29].

1.4. Adsorpcja zanieczyszczeń ciekłych

Oznaczanie wartości liczby jodowej dla otrzymanych węgli aktywnych wykonano zgodnie z Polską Normą PN-83/C-97555.04, natomiast liczbę metylenową zgodnie z normą PN-82/C-97555.03. Do oznaczeń użyto materiałów o uziarnieniu poniżej 0,09 mm.

2. Wyniki

2.1. Analiza elementarna

Z analizy danych zestawionych w tabeli 1 wynika, że zarówno zawartość popiołu, jak i skład elementarny otrzymanych węgli aktywnych, a przede wszystkim wydajność produktu aktywacji zmienia się w znacznym stopniu w zależności od rodzaju użytego prekursora oraz wariantu jego obróbki termochemicznej. Otrzymane węgle aktywne charakteryzują się dość wysoką zawartością popiołu (od 7,5 do 37,5% wag.) w szczególności próbki BAB, BAF, WAB i WAF uzyskane poprzez aktywację skór banana i węgla brunatnego, co jednak nie przekreśla ich jako potencjalnych adsorbentów, zwłaszcza wobec zanieczyszczeń gazowych. Z wcześniejszych badań [31, 32] wynika bowiem, że obecność znacznych ilości substancji mineralnej w strukturze adsorbentów w połączeniu z zasadowym charakterem ich powierzchni wpływa korzystnie na ich zdolności do usuwania takich gazów jak tlenek azotu(IV) czy siarkowodor.

Tabela 1. Skład elementarny węgli aktywnych oraz wydajność procesu aktywacji

Table 1. Elemental composition of activated carbons and yield of activation process

Próbka	Popiół	C ^{da*}	H ^{daf}	N ^{daf}	S ^{daf}	O ^{daf**}	Wydajność
BAB	24,9	65,9	1,9	1,6	0,2	30,4	20,8
GAB	7,5	80,4	1,7	2,2	0,1	15,6	23,0
PAB	7,6	77,3	1,7	1,5	0,1	19,4	24,3
WAB	36,3	83,6	1,8	1,5	2,5	10,6	33,4
BAF	37,5	52,3	1,5	1,7	0,2	44,3	62,1
GAF	8,8	68,0	1,4	2,1	0,2	28,3	66,0
PAF	10,8	72,7	0,8	1,9	0,1	24,5	71,5
WAF	28,9	92,7	0,4	1,4	1,1	4,4	82,2

* w przeliczeniu na substancję suchą i bezpopiołową, ** obliczone z różnicy

Jeżeli chodzi o skład elementarny otrzymanych węgli, to jest on dość zróżnicowany i trudno znaleźć jakieś ogólne zależności pomiędzy zawartością poszczególnych pierwiastków a rodzajem prekursora czy sposobem jego modyfikacji. Można jednak zauważyć, że najwyższą zawartością węgla pierwiastkowego (powyżej 92% wag.) i zarazem najmniejszym udziałem wodoru (0,4% wag.) i tlenu (4,4% wag.) charakteryzuje się węgiel WAF otrzymany w wyniku pirolizy, a następnie aktywacji węgla brunatnego.

W przypadku pozostałych węgli zawartość C^{daf} zmienia się w bardzo szerokim przedziale od 52,3 do 83,6% wag. Bardzo duże różnice obserwuje się również w przypadku tlenu, którego udział zmienia się w zakresie od 10,6% wag. dla węgla WAB do aż 44,3% wag. w przypadku węgla BAF. Można również zauważyć, że dla węgli otrzymanych ze skór owoców cytrusowych znacznie wyższą zawartość tego heteroatomu obserwuje się dla próbek uzyskanych przez aktywację dwuetapową. W przypadku wodoru obserwuje się dokładnie przeciwną zależność, gdyż zawartość H^{daf} jest wyraźnie wyższa dla próbek poddanych aktywacji bezpośredniej. Na uwagę zasługuje również dość wysoka zawartość azotu w otrzymanych węglach aktywnych (szczególnie w próbkach GAB i GAF), co wynika najprawdopodobniej z faktu, iż wykorzystane do badań prekursorzy zawierają w swej strukturze stabilne termicznie połączenia tego heteroatomu. Większość otrzymanych materiałów węglowych charakteryzuje się ponadto bardzo niską zawartością siarki, nieprzekraczającą 0,2% wag. Jedynie w przypadku próbek otrzymanych z węgla brunatnego (zwłaszcza WAF) udział tego heteroatomu jest znacznie wyższy.

Jak wynika z danych zamieszczonych w tabeli 1, wydajność procesu aktywacji jest również w bardzo dużym stopniu uzależniona od rodzaju użytego prekursora oraz wariantu jego aktywacji. Zdecydowanie mniejszy stopień wypału substancji organicznej (od 18,8 do 37,9% wag.) obserwuje się w przypadku próbek otrzymanych w wyniku aktywacji fizycznej (AF). Jest to spowodowane znacznie mniejszą podatnością karbonizatów na zgazowanie za pomocą CO_2 (w porównaniu z odpowiednimi materiałami wyjściowymi), wynikającą z faktu, iż w trakcie karbonizacji najmniej stabilne termicznie fragmenty struktury zostały usunięte, w efekcie czego matryca węglowa wykazuje znacznie wyższy stopień uporządkowania, a tym samym większą odporność chemiczną. Najwyższą wydajność zarówno w przypadku aktywacji bezpośredniej, jak i fizycznej zanotowano dla próbek WAB i WAF otrzymanych z węgla brunatnego. Dla analogicznych węgli uzyskanych ze skór owoców cytrusowych (w szczególności banana) wydajność jest o kilkanaście procent niższa.

2.2. Parametry teksturalne węgli aktywnych

Na podstawie wyników przedstawionych w tabeli 2 można stwierdzić, że zarówno aktywacja bezpośrednia prekursorów, jak również aktywacja fizyczna karbonizatów za pomocą CO_2 nie pozwalają na efektywne rozwinięcie struktury porowatej otrzymanych węgli aktywnych. Powierzchnia właściwa materiałów uzyskanych na drodze aktywacji bezpośredniej mieści się w przedziale od 107

do 338 m²/g, podczas gdy dla analogicznych węgli uzyskanych w wyniku aktywacji dwuetapowej wynosi od 204 do 527 m²/g.

Tabela 2. Parametry teksturalne węgli aktywnych

Table 2. Textural parameters of activated carbons

Próbka	Powierzchnia m ² /g		Objętość porów cm ³ /g		Udział mikroporów	Średnia średnica porów nm
	całkowita	mikroporów	całkowita	mikroporów		
BAB	107	74	0,09	0,04	0,44	3,37
GAB	338	184	0,26	0,10	0,38	3,09
PAB	307	291	0,22	0,19	0,86	2,92
WAB	326	297	0,24	0,16	0,84	3,03
BAF	204	192	0,16	0,10	0,65	3,11
GAF	527	505	0,32	0,28	0,87	2,44
PAF	361	339	0,24	0,20	0,81	2,66
WAF	404	307	0,37	0,17	0,46	3,65

Prawdopodobną przyczyną mało korzystnych parametrów teksturalnych badanych węgli może być zbyt krótki czas aktywacji (zaledwie 30 minut), zbyt niska temperatura aktywacji (szczególnie dla węgli otrzymanych w wyniku aktywacji bezpośredniej), a także duży rozmiar uziarnienia materiałów wyjściowych. Wyjaśnienie tego zagadnienia wymaga jednak dalszych badań. Z danych zestawionych w tabeli 2 wynika, że otrzymane węgle aktywne różnią się nie tylko wielkością powierzchni właściwej i całkowitej objętości porów, ale również pod względem rodzaju wytworzonych porów. Strukturę porowatą badanych węgli stanowią mikropory i małe mezopory, których udział zmienia się w bardzo szerokim zakresie, w zależności od rodzaju użytego prekursora oraz wariantu jego obróbki termochemicznej. Najbardziej mikroporowaty charakter tekstury wykazują węgle PAB i GAF, w przypadku których mikropory stanowią odpowiednio 86 i 87% całkowitej objętości porów, natomiast najmniej mikroporowaty spośród badanych materiałów okazał się węgiel GAB, w przypadku którego mikropory stanowią zaledwie 38% wszystkich porów obecnych w strukturze.

2.3. Właściwości kwasowo-zasadowe węgli aktywnych

Dane przedstawione w tabeli 3 wskazują wyraźnie, iż powierzchnia każdego z badanych węgli aktywnych wykazuje wyraźnie zasadowy charakter. Świadczą o tym nie tylko bardzo wysokie wartości pH ich wodnych wyciągów, mieszczące się w przedziale od 9,54 do 11,57, ale również niewielka zawartość, a w niektórych przypadkach nawet całkowity brak, grup funkcyjnych o charakterze kwasowym. Jak widać, ilość i rodzaj ugrupowań funkcyjnych obecnych na powierzchni węgli zależą w bardzo dużym stopniu od rodzaju użytego prekursora oraz wariantu jego

aktywacji. Węgla BAF, GAF i PAF otrzymane w wyniku aktywacji fizycznej skór owoców cytrusowych charakteryzują się znacznie większą zawartością grup zasadowych niż analogiczne materiały uzyskane poprzez aktywację bezpośrednią. Ponadto, próbki te nie zawierają na swej powierzchni żadnych ugrupowań o charakterze kwasowym. Z kolei w przypadku próbek otrzymanych z węgla brunatnego nieco wyższą zawartość ugrupowań zasadowych odnotowano dla węgla WAB, otrzymanego w wyniku aktywacji jednoetapowej. Ogromna przewaga ugrupowań zasadowych nad kwasowymi (niezależnie od rodzaju użytego prekursora i wariantu aktywacji) może być w pewnym stopniu konsekwencją wysokiej zawartości substancji mineralnej w strukturze badanych węgla aktywnych (tab. 1), która na ogół wykazuje charakter alkaliczny. Potwierdzenie tego przypuszczenia wymaga jednak dalszych badań.

Tabela 3. Właściwości kwasowo-zasadowe węgla aktywnych

Table 3. Acidic-basic properties of the activated carbons obtained

Próbka	pH	Zawartość sumaryczna mmol/g	Grupy kwasowe mmol/g	Grupy zasadowe mmol/g
BAB	9,54	3,74	0,02	3,72
GAB	10,29	3,76	0,06	3,70
PAB	10,26	3,14	0,17	2,97
WAB	11,57	5,03	0,27	4,76
BAF	9,63	4,68	0,00	4,68
GAF	11,52	6,82	0,00	6,82
PAF	10,71	4,43	0,00	4,43
WAF	11,29	4,26	0,11	4,15

2.4. Zdolności sorpcyjne węgla aktywnych wobec NO₂ i H₂S

Dla każdego z wytworzonych węgla aktywnych przeprowadzono pomiary adsorpcji NO₂ i H₂S w warunkach suchych i wilgotnych. Dane przedstawione w tabeli 4 pozwalają stwierdzić, że efektywność usuwania obu gazów toksycznych zależy w dużej mierze od warunków prowadzenia procesu adsorpcji, rodzaju zastosowanego prekursora oraz wariantu jego aktywacji, przy czym każdy z badanych węgla wykazuje zdecydowanie większą skuteczność podczas usuwania tlenu azotu(IV) ze strumienia powietrza.

Analizując uzyskane dane, można łatwo zauważyć, iż największy wpływ na skuteczność usuwania tlenu azotu(IV) i siarkowodoru przez węgle aktywne mają warunki adsorpcji. Dla większości z badanych adsorbentów znacznie wyższe pojemności sorpcyjne odnotowano, gdy w strumieniu gazów trafiających do złoża adsorbentu znajdowała się para wodna. Jest to zapewne korzystny efekt tworzenia się na powierzchni matrycy węglowej cienkiego filmu wodnego, który sprzyja wiązaniu cząsteczek obu gazów. Wpływ obecności pary wodnej jest szczególnie

dobrze widoczny w przypadku próbek BAB i BAF podczas sorpcji NO_2 , dla których na skutek zmiany warunków prowadzenia testu adsorpcyjnego zanotowano odpowiednio ponad 6- i 4-krotny wzrost pojemności sorpcyjnej.

Tabela 4. Zdolności sorpcyjne węgli aktywnych wobec NO_2 i H_2S

Table 4. NO_2 and H_2S breakthrough capacities of the activated carbons

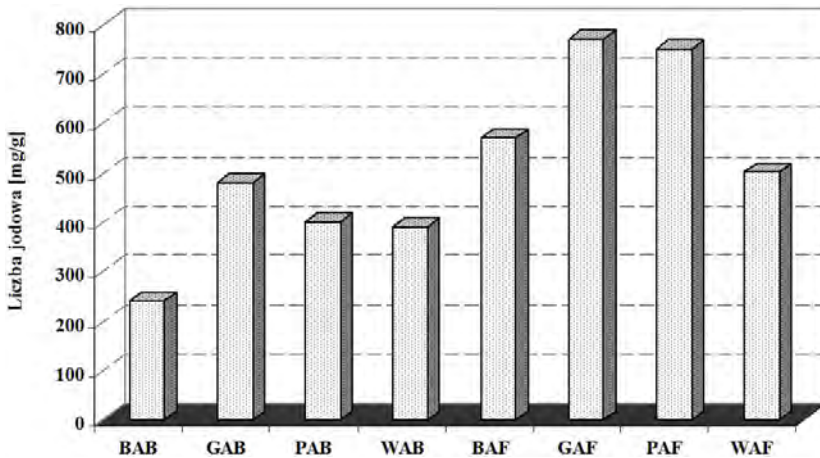
Próbka	NO_2 , mg/g		H_2S , mg/g	
	Warunki suche	Warunki wilgotne	Warunki suche	Warunki wilgotne
BAB	11,2	73,0	8,4	9,6
GAB	14,0	33,1	0,9	1,7
PAB	19,1	54,2	1,9	3,4
WAB	30,4	113,6	7,3	30,8
BAF	16,9	74,0	6,6	17,8
GAF	49,6	60,8	17,7	27,5
PAF	41,0	65,0	15,8	28,8
WAF	32,7	49,9	6,0	12,8

Jak wynika z uzyskanych danych, podczas usuwania tlenu azotu(IV) w warunkach suchych znacznie bardziej korzystnie prezentują się węgle uzyskane poprzez aktywację fizyczną poszczególnych prekursorów. Najbardziej efektywnym adsorbentem w tych warunkach okazał się węgiel GAF, którego pojemność sorpcyjna (49,6 mg/g) była ponad 4-krotnie wyższa niż dla najmniej skutecznego z węgli - BAB (11,2 mg/g). Węgłe BAF, GAF i PAF również w warunkach wilgotnych charakteryzują się wyższymi pojemnościami sorpcyjnymi wobec tlenu azotu(IV) niż analogiczne węgle BAB, GAB i PAB uzyskane na drodze aktywacji bezpośredniej. Jedynie w przypadku materiałów uzyskanych z węgla brunatnego znacznie bardziej korzystnie pod kątem usuwania NO_2 ze strumienia gazów wypadła próbka WAB, która była w stanie zaadsorbować aż 113,6 mg/g, co stanowiło jednocześnie najlepszy z uzyskanych wyników.

Jak wspomniano wcześniej, każdy z badanych adsorbentów okazał się znacznie mniej skuteczny podczas usuwania siarkowodoru ze strumienia gazów. Świadczy o tym fakt, że pojemności sorpcyjne węgli wobec tego gazu mieszczą się w przedziale od zaledwie 0,9 do 17,7 mg/g w przypadku warunków suchych i od 1,7 do 30,8 mg/g dla warunków wilgotnych. Najwyższe pojemności sorpcyjne wobec siarkowodoru podczas adsorpcji w warunkach suchych osiągnięto w przypadku węgli GAF i PAF uzyskanych na drodze aktywacji fizycznej skór grejpfruta i pomarańczy. W przypadku pozostałych materiałów wyniki były znacznie mniej satysfakcjonujące i nie przekraczały $9 \text{ mg H}_2\text{S/g}_{\text{ads}}$. Porównując pojemności sorpcyjne węgli uzyskane w warunkach suchych i wilgotnych, można zauważyć, że wpływ obecności pary wodnej jest znacznie mniej zaznaczony, niż miało to miejsce w przypadku NO_2 . Jedynie w przypadku próbki WAB odnotowano ponad 4-krotny wzrost pojemności sorpcyjnej po zmianie warunków z suchych na wilgotne.

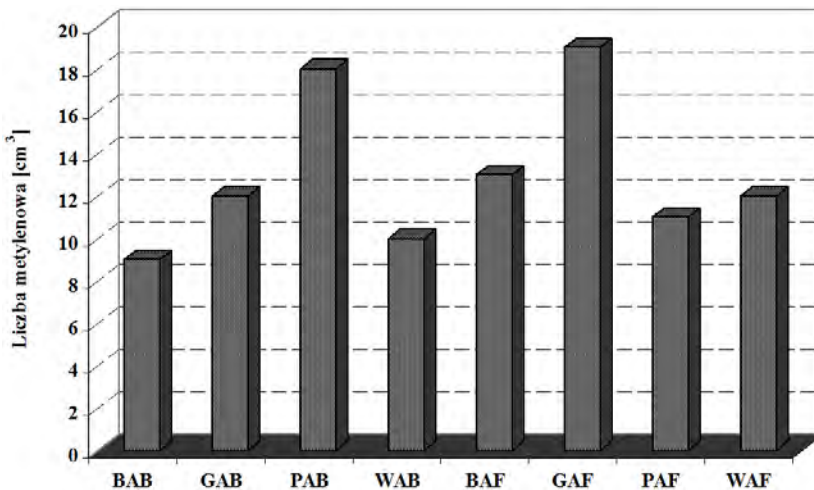
Otrzymane wyniki sugerują również, że pomimo podobnego charakteru chemicznego cząsteczek tlenku azotu(IV) i siarkowodoru mechanizm ich oddziaływania ze strukturą i powierzchnią adsorbentów węglowych jest odmienny, przez co równoczesne usuwanie obu gazów z zachowaniem wysokiej efektywności jest na chwilę obecną trudne do zrealizowania i wymaga dalszych badań w tym kierunku.

Analiza danych przedstawionych na rysunkach 1 i 2 wskazuje, że otrzymane węgle aktywne obok zdolności do pochłaniania zanieczyszczeń gazowych charakteryzują się również dobrymi zdolnościami sorpcyjnymi wobec zanieczyszczeń ciekłych.



Rys. 1. Liczba jodowa węgla aktywnych

Fig. 1. Iodine number of the activated carbons



Rys. 2. Liczba metylenowa węgla aktywnych

Fig. 2. Methylene number of the activated carbons

Skuteczność pochłaniania jodu i błękitu metylenowego z roztworów wodnych przez wytworzone węgle aktywne jest w bardzo dużym stopniu uwarunkowana rodzajem prekursora i wariantem jego aktywacji, a co za tym idzie - ich parametrami teksturalnymi (tab. 2). Najbardziej efektywnym adsorbentem wobec obu adsorbatów okazał się węgiel GAF uzyskany w wyniku aktywacji dwuetapowej skór grejpfruta, który charakteryzuje się jednocześnie najsilniej rozwiniętą strukturą porowatą spośród wszystkich badanych węgli. Z kolei najniższą pojemnością sorpcyjną wobec jodu i błękitu metylenowego charakteryzuje się węgiel BAB, otrzymany w wyniku aktywacji bezpośredniej skór banana, w przypadku którego odnotowano najmniej korzystne parametry teksturalne. Znacznie wyższe pojemności sorpcyjne węgli aktywowanych fizycznie (szczególnie w przypadku jodu) mogą być również związane z większym udziałem mikroporów w ich strukturze.

Podsumowanie

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że węgle aktywne otrzymane z węgli brunatnych niskiej jakości oraz materiałów odpadowych, takich jak skóry owoców cytrusowych, mogą być z powodzeniem stosowane jako efektywne adsorbenty do usuwania zanieczyszczeń gazowych i ciekłych. Wykazano również, że właściwości sorpcyjne otrzymanych materiałów węglowych zmieniają się w znacznym stopniu w zależności od rodzaju użytego materiału wyjściowego i wariantu jego obróbki termochemicznej, a w przypadku gazów, takich jak tlenek azotu(IV) i siarkowodór również od warunków prowadzenia testu adsorpcyjnego.

Podziękowania

Praca naukowa finansowana ze środków budżetowych na naukę w latach 2013-2015 nr projektu IP2012 004072.

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

Literatura

- [1] Bansal R.C., Goyal M., Activated Carbon Adsorption, Taylor & Francis Group, Boca Raton 2005.
- [2] Rysiakiewicz-Pasek E., Vorobyova V.A., Geveliyuk S.A., Doycho I.K., Mak V.T., Effect of potassium nitrate treatment on the adsorption properties of silica porous glasses, J. Non-Cryst. Solids 2004, 345-346, 260-264.
- [3] Jamil T.S., Abdel Ghafar H.H., Ibrahim H.S., Abd El-Maksoud I.H., Removal of methylene blue by two zeolites prepared from naturally occurring Egyptian kaolin as cost effective technique, Solid State Sci. 2011, 13, 1844-1851.
- [4] Kopać T., Non-isobaric adsorption analysis of SO₂ on molecular sieve 13X and activated carbon by dynamic technique, Chem. Eng. Process. 1999, 38, 45-53.

- [5] Wiśniewska M., Szewczuk-Karpisz K., Removal possibilities of colloidal chromium(III) oxide from water using polyacrylic acid, *Environ. Sci. Pollut. R.* 2013, 20, 3657-3669.
- [6] Wiśniewska M., Urban T., Nosal-Wiercińska A., Zarko V., Gunko V., Comparison of stability properties of poly(acrylic acid) adsorbed on the surface of silica, alumina and mixed silica-alumina nanoparticles - application of turbidimetry method, *Cent. Eur. J. Chem.* 2014, 12(4), 476-479.
- [7] Gdula K., Dąbrowski A., Skwarek E., Synthesis, surface characterization and electrokinetic properties of colloidal silica nanoparticles with magnetic core, *Adsorption* 2016, 22(4-6), 681-688.
- [8] Borggaard O.K., Raben-Lange B., Gimsing A.L., Strobel B.W., Influence of humic substances on phosphate adsorption by aluminium and iron oxides, *Geoderma* 2005, 127, 270-279.
- [9] Chung T.W., Chung C.C., Increase in the amount of adsorption on modified silica gel by using neutron flux irradiation, *Chem. Eng. Sci.* 1998, 53, 2967-2972.
- [10] Bandosz T.J., *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*, Elsevier, Ltd, Oxford 2006.
- [11] Serp P., Figueiredo J.L., *Carbon Materials for Catalysis*, Wiley, New Jersey 2009.
- [12] Park S.J., Kim K.D., Influence of activation temperature on adsorption characteristics of activated carbon fiber composites, *Carbon* 2001, 39, 1741-1746.
- [13] Li Z., Jaroniec M., Comparative studies of carbon blacks by thermogravimetry and nitrogen adsorption, *J. Colloid. Interf. Sci.* 1999, 210, 200-206.
- [14] Lozano-Castello D., Alcaniz-Monge J., Cazorla-Amoros D., Linares-Solano A., Zhu W., Kapteijn F., Moulijn J.A., Adsorption properties of carbon molecular sieves prepared from an activated carbon by pitch pyrolysis, *Carbon* 2005, 43, 1643-1651.
- [15] Shaijumon M.M., Ramaprabhu S., Studies of yield and nature of carbon nanostructures synthesized by pyrolysis of ferrocene and hydrogen adsorption studies of carbon nanotubes, *Int. J. Hydrogen Energy* 2005, 30, 311-317.
- [16] Barczak M., Michalak-Zwierz K., Gdula K., Tyszczyk-Rotko K., Dobrowolski R., Dąbrowski A., Ordered mesoporous carbons as effective sorbents for removal of heavy metal ions, *Micropor. Mesopot. Mat.* 2015, 211, 162-173.
- [17] Figueiredo J.L., Pereira M.F.R., The role of surface chemistry in catalysis with carbons, *Catal. Today* 2010, 150, 2-7.
- [18] Jurewicz K., Pietrzak R., Nowicki P., Wachowska H., Capacitance behaviour of brown coal based active carbon modified through chemical reaction with urea, *Electrochim. Acta* 2008, 53, 5469-5475.
- [19] Pietrzak R., Jurewicz K., Nowicki P., Babel K., Wachowska H., Nitrogen-enriched bituminous coal based active carbons as materials for supercapacitors, *Fuel* 2010, 89, 3457-3467.
- [20] Nowicki P., The effect of mineral matter on the physicochemical and sorption properties of brown coal-based activated carbons, *Adsorption* 2016, 22(4-6), 561-569.
- [21] Lozano-Castello D., Lillo-Rodenas M.A., Cazorla-Amoros D., Linares-Solano A., Preparation of activated carbons from Spanish anthracite: I. Activation by KOH, *Carbon* 2001, 39, 741-749.
- [22] Wang T., Tan S., Liang Ch., Preparation and characterization of activated carbon from wood via microwave-induced $ZnCl_2$ activation, *Carbon* 2009, 47(7), 1880-1883.
- [23] Khadiran T., Hussein M.Z., Zainal Z., Rusli R., Activated carbon derived from peat soil as a framework for the preparation of shape-stabilized phase change material, *Energy* 2015, 82, 468-478.
- [24] Gratuito M.K.B., Panyathanmaporn T., Chumnanklang R.-A., Sirinuntawittaya N., Dutta A., Production of activated carbon from coconut shell: optimization using response surface methodology, *Bioresource Technol.* 2008, 99, 4887-4895.

- [25] Kazmierczak-Rażna J., Pietrzak R., The use of microwave radiation for obtaining carbonaceous adsorbents from biomass and their use in elimination of inorganic pollutants, *Adsorption* 2016, 22(4-6), 473-480.
- [26] Kaźmierczak J., Nowicki P., Pietrzak R., Sorption properties of activated carbons obtained from corn cobs by chemical and physical activation, *Adsorption* 2013, 19, 273-281.
- [27] Gupta V.K., Nayak A., Agarwal S., Tyagi I., Potential of activated carbon from waste rubber tire for the adsorption of phenolics: Effect of pre-treatment conditions, *J. Colloid. Interf. Sci.* 2014, 417, 420-430.
- [28] Hofman M., Pietrzak R., Adsorbents obtained from waste tires for NO₂ removal under dry conditions at room temperature, *Chem. Eng. J.* 2011, 170, 202-208.
- [29] Nowicki P., Wachowska H., Pietrzak R., Active carbons prepared by chemical activation of plum stones and their application in removal of NO₂, *J. Hazard. Mater.* 2010, 181, 1088-1094.
- [30] Boehm H.P., Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons, *Carbon* 1994, 32, 759-769.
- [31] Nowicki P., Supłat M., Przepiórski J., Pietrzak R., NO₂ removal on adsorbents obtained by pyrolysis and physical activation of corrugated cardboard, *Chem. Eng. J.* 2012, 195-196, 7-14.
- [32] Nowicki P., Skibiszewska P., Pietrzak R., Hydrogen sulphide removal on carbonaceous adsorbents prepared from coffee industry waste materials, *Chem. Eng. J.* 2014, 248, 208-215.

Streszczenie

W pracy przedstawiono wyniki badań nad otrzymywaniem węgla aktywnych ze skór owoców cytrusowych oraz niskiej jakości węgla brunatnego. Adsorbenty węglowe otrzymano na drodze aktywacji bezpośredniej prekursorów oraz aktywacji fizycznej karbonizatów za pomocą tlenku węgla(IV). Zbadano wpływ wariantu aktywacji na skład elementarny, parametry teksturalne i właściwości kwasowo-zasadowe wytworzonych materiałów węglowych, a także na efektywność usuwania tlenku azotu(IV) i siarkowodoru ze strumienia powietrza oraz jodu i błękitu metylenowego z roztworów wodnych. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że produkty aktywacji charakteryzują się dość przeciętnie rozwiniętą powierzchnią właściwą mieszczącą się w przedziale od 107 do 527 m²/g i całkowitą objętością porów wynoszącą od 0,09 do 0,37 cm³/g. Wykazano również, że zarówno aktywacja bezpośrednia prekursorów, jak i aktywacja fizyczna karbonizatów za pomocą CO₂ prowadzi do uzyskania materiałów o wysokiej zawartości popiołu i wyraźnie zasadowym charakterze powierzchni. Przeprowadzone testy sorpcyjne wykazały ponadto, iż węgle otrzymane poprzez aktywację skór owoców cytrusowych oraz niskiej jakości węgla brunatnego charakteryzują się dobrymi zdolnościami sorpcyjnymi wobec zanieczyszczeń gazowych i ciekłych, w szczególności wobec tlenku azotu(IV) i jodu.

Słowa kluczowe: skóry owoców cytrusowych, węgiel brunatny, aktywacja bezpośrednia/fizyczna, usuwanie NO₂/H₂S, adsorpcja z fazy ciekłej