

## **Effect of microwave radiation on the sorption capacity of adsorbents made of agricultural waste materials**

# **Wpływ promieniowania mikrofalowego na zdolności sorpcyjne adsorbentów otrzymanych z porolniczych materiałów odpadowych**

DOI: 10.15199/62.2016.7.15

Low-quality hay was carbonized by microwave pyrolysis at 400, 450 or 500°C for 60 min and used as a sorbent for NO<sub>2</sub>. The effect of pyrolysis temp. on the textural parameters, acid-base character of the surface and sorption properties of the carbonizates was tested. The carbonizates were characterized by low-temp. N<sub>2</sub> sorption and detn. of pH as well as the no. of surface O<sub>2</sub>-contg. oxygen groups. The adsorption of NO<sub>2</sub> was carried out both from dry and wet air (70% humidity) either with or without the prehumidification. The sorption efficiency depended on the conditions of pyrolysis and on the conditions of adsorption. The sorption capacity increased with increasing temp. of the hay pyrolysis as well as depended on presence of moisture during adsorption. The carbonizate made at 500°C showed the highest NO<sub>2</sub> sorption capacity both under dry and wet air conditions.

Przedstawiono wyniki badań otrzymywania adsorbentów węglowych za pomocą promieniowania mikrofalowego oraz wykorzystania ich jako adsorbentów tlenu azotu(IV). Sorbenty otrzymano przez karbonizację siana o niskiej jakości w trzech różnych temperaturach w piecu mikrofalowym o mocy 1400 W przy częstotliwości 2,45 GHz przez 60 min. Zbadano wpływ temperatury karbonizacji na parametry teksturalne, właściwości kwasowo-zasadowe powierzchni oraz zdolności sorpcyjne otrzymanych materiałów. Wykazano, że niskiej jakości siano jest dobrym prekursorem do otrzymywania materiałów węglowych za pomocą promieniowania mikrofalowego, któ-

re wykazują zasadowy charakter powierzchni, dzięki czemu są skutecznymi adsorbentami do usuwania tlenu azotu(IV) z powietrza. Najlepsze właściwości sorpcyjne wykazał karbonizat otrzymany w temp. 500°C.

Atmosfera ziemiska jest tą częścią środowiska, która jest szczególnie narażona na degradację, czyli na niekorzystne zmiany cech fizycznych oraz chemicznych, spowodowane wprowadzeniem do niej nadmiernych ilości substancji organicznych i nieorganicznych. Zanieczyszczenia powietrza łatwo się rozprzestrzeniają i bardzo trudno jest ograniczyć ich zasięg. Nawet w niewielkim stężeniu stanowią one bezpośrednie zagrożenie dla życia człowieka. W związku z tym faktem, ciągle wprowadza się nowe restrykcje prawne, jak również podejmuje się różne działania technologiczne, pozwalające na minimalizację emisji zanieczyszczeń pyłowych oraz gazowych. Od wielu lat do tego celu wykorzystuje się m.in. metody adsorpcyjne<sup>1-4</sup>), wśród których na szczególną uwagę zasługują te z zastosowaniem adsorbentów węglowych<sup>5-7</sup>).

Problemy związane z zanieczyszczeniem środowiska naturalnego oraz wdrażaniem w przemyśle nowych bardziej efektywnych technologii spowodowały wzrost zainteresowania procesami usuwania gazów kwaśnych (np. siarkowodoru i tlenków azotu) za pomocą sorbentów węglowych<sup>8-12</sup>). Rosnące zapotrzebowanie na materiały węglowe, zmniejszanie się zasobów surowców nieodnawialnych oraz aspekty ekologiczne i ekonomiczne sprawiły, że coraz częściej do produkcji sorbentów wykorzystuje się różnego rodzaju odpady pochodzenia roślinnego i przemysłowego<sup>13-18</sup>).

Przemysłowe metody produkcji adsorbentów węglowych oparte są na ogrzewaniu konwencjonalnym, które charakteryzuje się wieloma wadami, takimi jak m.in. nierównomierne ogrzewanie próbki lub

Dr Justyna KAŻMIERCZAK-RAŻNA – notkę biograficzną i fotografię Autorki drukujemy w bieżącym numerze na str. 1294.

Dr hab. Robert PIETRZAK, prof. UAM – notkę biograficzną i fotografię Autora wydrukowaliśmy w nr. 4/2016, str. 851.

\* Autor do korespondencji:

Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, ul. Umultowska 89b, 61-614 Poznań, tel.: (61) 829-15-81, fax: (61) 829-15-55, e-mail: pietrob@amu.edu.pl

Dr hab. inż. Wojciech FRANUS, prof. Politechniki Lubelskiej – notkę biograficzną i fotografię Autora drukujemy w bieżącym numerze na str. 1295.

też prowadzenie procesów pirolizy i aktywacji w stosunkowo wysokich temperaturach. Wady te wymuszają konieczność poszukiwania nowych sposobów wytwarzania materiałów węglowych. W niedalekiej perspektywie takim sposobem może okazać się wykorzystanie do tego celu energii promieniowania mikrofalowego.

Promieniowanie mikrofalowe stanowi część widma promieniowania elektromagnetycznego o długości fali od 1 mm do 1 m, co odpowiada częstotliwości w przedziale  $3 \cdot 10^9$ – $3 \cdot 10^{12}$  Hz. Ogrzewanie za pomocą promieniowania mikrofalowego ma wiele zalet w porównaniu z ogrzewaniem konwencjonalnym. Do zalet tych zaliczyć można przede wszystkim selektywność, bezkontaktowość oraz fakt, że zachodzi ono równomiernie w całej objętości materiału. Tego typu ogrzewanie opiera się na konwersji energii elektromagnetycznej w energię cieplną, w przeciwieństwie do przeniesienia ciepła wg klasycznego mechanizmu konwekcji, polegającego na przewodzeniu i promieniowaniu. Różnica ta pozwala przede wszystkim na skrócenie czasu ogrzewania oraz na oszczędność energii, i dlatego też wykorzystywane jest ono coraz częściej w różnego typu procesach fizycznych oraz reakcjach chemicznych<sup>19–22</sup>.

Niskiej jakości siano skażone jest zarodnikami grzybów, roztocznymi, bakteriami oraz cząstkami kurzu. Zanieczyszczenia te są przyczyną podrażnień układu trawiennego u zwierząt, w konsekwencji prowadząc do trwałego uszczerbku na ich zdrowiu, a nawet śmierci zwierzęcia. Dlatego też niskiej jakości siano traktowane jest jako odpad i sprzedawane do spalarni jako materiał opałowy. Innym sposobem wykorzystania niskiej jakości siana może być użycie go w produkcji adsorbentów węglowych.

Głównym celem pracy było otrzymanie adsorbentów węglowych z porolniczych materiałów odpadowych z wykorzystaniem promieniowania mikrofalowego, a ponadto określenie właściwości fizykochemicznych oraz zdolności sorpcyjnych tych adsorbentów. Zbadano również wpływ temperatury karbonizacji na zdolności sorpcyjne otrzymanych materiałów wobec tlenku azotu(IV).

## Część doświadczalna

### Materiał

Jako materiał wyjściowy zastosowano siano (S) w postaci peletu o średnicy ok. 0,5 cm i długości ok. 0,8 cm. Siano to pochodziło z wielkopolskich pól i łąk. Analizę techniczną siana przedstawiono w tabeli 1.

### Metodyka badań

Siano podzielono na 3 części i poddano procesowi karbonizacji w różnych wariantach termicznych. Proces prowadzono w komorze muflowej ogrzewanej za pomocą pieca mikrofalowego (Phoenix, CEM), w atmosferze azotu, którego przepływ wynosił 170 mL/min. Przed rozpoczęciem procesu pirolizy wstępnie przepuszczano azot przez komorę, w celu usunięcia znajdującego się tam powietrza.

Table 1. Technical and elemental analysis of the precursor and chars obtained and the yield of pyrolysis processes, % by mass

Tabela 1. Analiza techniczna i elementarna prekursora oraz otrzymanych karbonizatów i wydajność procesu karbonizacji, % mas.

Próbka	$A^d$	$W^b$	$V^{daf}$	$C^{daf}$	$H^{daf}$	$N^{daf}$	$S^{daf}$	$O^{daf*}$	Wydajność
S	5,7	7,8	80,2	48,1	6,1	1,6	0,0	44,3	-
S-400	16,0	5,9	37,4	73,3	4,0	3,1	0,0	19,6	33,9
S-450	17,9	6,0	35,5	79,6	3,6	3,0	0,0	13,8	30,7
S-500	21,6	5,8	29,6	79,1	3,2	3,0	0,0	14,6	27,7

$^{daf}$  – substancja sucha bezpopiołowa,  $V^{daf}$  – zawartość części lotnych w przeliczeniu na substancję suchą i bezpopiołową,  $W^b$  – zawartość wilgoci w stanie powietrzno-suchym,  $A^d$  – zawartość popiołu w stanie suchym, \* – ilość obliczona z różnicy

Próbkę materiału ogrzewano z prędkością 10°C/min od temperatury pokojowej do końcowej temperatury karbonizacji wynoszącej odpowiednio 400°C (S-400), 450°C (S-450) i 500°C (S-500). Po osiągnięciu żądanej temperatury końcowej próbkę termostatowano przez 60 min, a następnie chłodzono do temperatury pokojowej, utrzymując cały czas przepływ azotu.

### Metody analityczne

Analizę elementarną przeprowadzono za pomocą aparatu CHNS Vario EL III (Elementar Analysensysteme GmbH, Niemcy). Oznaczenie zawartości popiołu, wilgoci i części lotnych przeprowadzono zgodnie z polskimi normami<sup>23–25</sup>.

Charakterystykę struktury porowatej otrzymanych materiałów przeprowadzono metodą niskotemperaturowej adsorpcji-desorpcji azotu, za pomocą aparatu Autosorb iQ (Quantachrome Instruments USA). Powierzchnię właściwą ( $S$ ) wyznaczono opierając się na metodzie BET, a całkowitą objętość porów odczytano z izotermy dla wartości  $p/p_0 = 0,99$ . Średnią średnicę porów obliczono z równania  $d = 4Vt/S$ . Objętość oraz wielkość powierzchni mikroporów wyznaczono metodą  $t$ -plot.

Oznaczenie powierzchniowych grup tlenowych o charakterze kwasowym i zasadowym wykonano metodą Boehma<sup>26</sup>. Analiza polegała na zobojętnieniu tlenowych grup funkcyjnych, znajdujących się na powierzchni badanego materiału za pomocą 0,1 M wodnego roztworu kwasu chlorowodorowego (w przypadku grup zasadowych) lub za pomocą 0,1 M wodnego roztworu wodorotlenku sodu (w przypadku ugrupowań kwasowych). Nadmiar kwasu miareczkowano 0,1 M roztworem NaOH, a nadmiar zasady 0,1 M roztworem HCl, wobec oranżu metylowego jako wskaźnika. Odważki badanych materiałów o masie 0,25 g umieszczano w kolbie płaskodennej o pojemności 100 mL. Następnie do kolby dodawano odpowiednio 25 mL 0,1 M roztworu HCl lub NaOH i wytrząsano przez 24 h. Po upływie tego czasu mieszaninę odsączano na sączku papierowym. Pobierano 10 mL przesączu i miareczkowano w obecności wskaźnika do zmiany zabarwienia. W celu kontroli czynność tę powtórzono 2-krotnie. Przed przystąpieniem do analizy wykonano ślepą próbę.

Pomiary pH wykonano dla otrzymanych adsorbentów zarówno przed, jak i po procesie adsorpcji  $NO_2$ . Badanie wykonano za pomocą pH-metru firmy Elmetron, model CP-401. Próbkę o masie 0,2 g umieszczano we fiolkach a następnie dodawano 10 mL wody demineralizowanej. Tak przygotowane próbki mieszano przez noc na mieszadle magnetycznym, aż do uzyskania stanu równowagi. Po tym czasie wykonano pomiar pH badanej zawiesiny.

Testy adsorpcyjne wobec  $NO_2$  prowadzono w warunkach suchych i wilgotnych (przez złożo węglowe przepuszczano powietrze o 70% wilgotności) oraz stosując dodatkowy wariant, nawilżenie złoża przez 30 min przed adsorpcją (próbki S-400 N, S-450 N, S-500 N), a następnie przeprowadzając badanie w warunkach suchych lub wilgotnych. Badanie zdolności adsorpcyjnych wobec tlenku azotu(IV) otrzymanych karbonizatów zostało przeprowadzone za pomocą sensora elektrochemicznego do monitorowania stężenia gazów firmy Qrea Plus model PGM-2000. Podczas badań rejestrowano stężenie tlenku azotu(IV) oraz tlenku azotu(II) powstającego w wyniku redukcji  $NO_2$ . Przez złożo karbonizatu (o objętości 3 mL) umieszczone w szklanym reaktorze, przepuszczano mieszaninę powietrza i tlenku azotu(IV), zmieszanych ze sobą w takich proporcjach, aby stężenie  $NO_2$  wynosiło 1000 ppm. Przepływ  $NO_2$  i powietrza ustalono odpowiednio na 90 i 360 mL/min. Podczas pomiaru monitorowano czas, w jakim sensor rejestrował poszczególne ppm  $NO_2$  i powstającego poprzez jego redukcję NO. Pojemności sorpcyjne otrzymanych sorbentów, wyrażone w mg  $NO_2$  na 1 gram adsorbentu, zostały obliczone z wielkości pola pod wykresem krzywej zmiany stężenia  $NO_2$  w gazach odlotowych w funkcji czasu oraz stężenia  $NO_2$  w gazach wlotowych, czasu przebiecia złoża, szybkości przepływu gazów i masy sorbentu. Pomiar stężenia  $NO_2$  prowadzono do wartości 20 ppm, a NO do 200 ppm, po czym rejestrowano szybkość desorpcji  $NO_2$  z badanego złoża.

## Omówienie wyników

### Analiza elementarna i techniczna

W wyniku obróbki termicznej siana otrzymano trzy karbonizaty: S-400, S-450 i S-500, charakteryzujące się znacznie większym stopniem uwęglenia, wyższą zawartością popiołu (substancji mineralnej) i jednocześnie dużo niższą zawartością części lotnych niż materiał wyjściowy (tabela 1). Zmiany tych parametrów zależały w dużej mierze od temperatury wygrzewania, której podwyższenie z 400 do 500°C powodowało wzrost zawartości popiołu o ok. 6% oraz zawartości węgla pierwiastkowego w strukturze otrzymanych materiałów. Było to spowodowane reakcjami polimeryzacji i polikondensacji zachodzącymi w trakcie procesu karbonizacji, w wyniku czego powstała jednolita i uporządkowana masa karbonizatu, znacznie wzbogacona w węgiel pierwiastkowy. Jak wynika z danych zestawionych w tabeli 1 wraz ze wzrostem temperatury karbonizacji ilość części lotnych w uzyskanych próbkach malała, co świadczyło o bardziej intensywnym odgazowaniu w wyższych temperaturach pirolizy. Miało to związek ze zmianami w budowie organicznej substancji węglowej podczas pirolizy, zmniejszeniem zawartości heteroatomów oraz spadkiem charakteru alifatycznego przy jednoczesnym wzroście udziału odpornych termicznie struktur aromatycznych w materiale.

Dalsza analiza danych zebranych w tabeli 1 pozwala stwierdzić, że proces pirolizy przyczynił się także do zmian w zawartości pozostałych heteroatomów obecnych w strukturze materiału wyjściowego. Wzrostowi zawartości  $N^{daf}$  towarzyszył wyraźny spadek udziału pozostałych pierwiastków (wodór i tlen). Wzrost udziału  $N^{daf}$  wskazywał, że pierwiastek ten występował w prekursorze w postaci połączeń heterocyklicznych odpornych na działanie temperatury, a ponieważ substancja węglowa traciła tlen, udział azotu ulegał zwiększeniu w znacznym stopniu. Proces pirolizy wpływał również na zawartość wodoru. Udział  $H^{daf}$  malał wraz ze wzrostem temperatury karbonizacji z 400 do 500°C. Spowodowane było to działaniem wysokiej temperatury, powodującej rozerwanie mniej trwałych wiązań chemicznych obecnych w prekursorze oraz postępującej aromatyzacji struktury węglowej, w efekcie czego powstawały liczne bogate w wodór produkty uboczne pirolizy, prowadzące do eliminacji tego pierwiastka. Wszystkie otrzymane karbonizaty charakteryzowały się także znacznie niższą zawartością tlenu niż materiał wyjściowy. Znaczny ubytek tlenu podczas karbonizacji związany był z częściowym zgazowaniem struktury prekursora, prowadzącym do powstania bogatych w tlen produktów ubocznych. Z danych zamieszczonych w tabeli 1 wynika również, że prekursor, a tym samym otrzymane z niego karbonizaty, nie zawierały w swej budowie siarki, co było bardzo korzystną cechą, zarówno z ekologicznego, jak i technologicznego punktu widzenia.

### Parametry teksturalne

Analiza teksturalna pozwala stwierdzić, że otrzymane karbonizaty (niezależnie od temperatury pirolizy) charakteryzowały się bardzo słabo rozwiniętą powierzchnią właściwą, mieszczącą się w przedziale 7–66 m<sup>2</sup>/g (tabela 2). Najbardziej prawdopodobną

Table 2. Textural parameters of the chars obtained

Tabela 2. Parametry teksturalne otrzymanych karbonizatów

Próbka	Powierzchnia BET, m <sup>2</sup> /g	Powierzchnia mikroporów, m <sup>2</sup> /g	Objętość porów, cm <sup>3</sup> /g	Objętość mikroporów, cm <sup>3</sup> /g	$V_{mic}/V_t$	Średnia średnica porów, nm
S-400	7	1	0,02	0,001	0,05	13,5
S-450	17	6	0,03	0,005	0,17	7,5
S-500	66	46	0,07	0,030	0,43	4,2

przyczyną mało efektywnego rozwinięcia struktury porowatej produktów karbonizacji mogły być przede wszystkim zbyt łagodne warunki pirolizy, a także zbyt duży rozmiar wyjściowego peletu. Wielkość powierzchni zależała od temperatury karbonizacji. Im była ona wyższa tym silniej rozwinięta była struktura porowata produktu. Z uzyskanych danych wynika również, że struktura porowata otrzymanych karbonizatów, składała się w przeważającej części z mezoporów o dużej średnicy, zwłaszcza w przypadku próbek S-400 i S-450. Na podstawie danych przedstawionych w tabeli 2 można również stwierdzić, że wyższa temperatura karbonizacji sprzyjała tworzeniu większej liczby mikroporów, na co wskazywał zarówno wzrost objętości tego typu porów, jak i zmniejszenie średniej średnicy porów. Najsilniej rozwiniętą strukturą porowatą, a zarazem największym udziałem mikroporów w całej objętości porów (43%) charakteryzowała się próbka S-500.

Karbonizaty otrzymane za pomocą ogrzewania mikrofalowego charakteryzowały się dość silnie rozwiniętą powierzchnią właściwą, w porównaniu z innymi karbonizatami uzyskanymi z materiałów odpadowych za pomocą ogrzewania konwencjonalnego. W przypadku kolb kukurydzy<sup>27)</sup> było to 19 i 43 m<sup>2</sup>/g, a w przypadku szlamu papierowego<sup>28)</sup> 11 i 14 m<sup>2</sup>/g.

### Kwasowo-zasadowe właściwości karbonizatów

Wykonane pomiary pH oraz wyznaczone zawartości powierzchniowych tlenowych grup funkcyjnych (tabela 3) wskazują, że próbki S-450 i S-500 charakteryzowały się zasadowym charakterem powierzchni, o czym świadczyła wartość pH wynosząca odpowiednio 9,0 i 10,2. W przypadku próbki S-400 poddanej pirolizie w temp. 400°C wartość pH była niższa i wynosiła 7,8, co było najprawdopodobniej związane z niską zawartością ugrupowań zasadowych oraz wysoką zawartością grup kwasowych.

Analiza danych zebranych w tabeli 3 pozwala również stwierdzić, że duży wpływ na liczbę grup tlenowych obecnych na powierzchni otrzymanych materiałów miała temperatura pirolizy. Wraz z jej wzrostem z 400 do 500°C malała zawartość ugrupowań o charakterze kwasowym. Zupełnie odwrotną tendencję można było zauważyć w przypadku ugrupowań zasadowych, gdzie wyższa temperatura pirolizy sprzyjała generowaniu większej liczby tego typu ugrupowań.

Wysokie wartości pH oraz obecność dużej liczby grup zasadowych obserwowano w przypadku większości otrzymanych materiałów, co

Table 3. Acid-base properties of the chars obtained

Tabela 3. Właściwości kwasowo-zasadowe otrzymanych karbonizatów

Próbka	pH	Zawartość grup kwasowych, mmol/g	Zawartość grup zasadowych, mmol/g	Całkowita zawartość tlenowych grup funkcyjnych, mmol/g
S-400	7,8	1,06	1,40	2,46
S-450	9,0	0,67	1,53	2,20
S-500	10,2	0,10	1,61	1,71

wskazuje, że mogły one stanowić adsorbenty charakteryzujące się dużym powinowactwem do gazowych zanieczyszczeń o charakterze kwasowym, np. tlenku azotu(IV).

### Zdolności adsorpcyjne karbonizatów wobec NO<sub>2</sub>

W tabelach 4 i 5 przedstawiono pojemność sorpcyjną badanych karbonizatów wobec NO<sub>2</sub>, zmiany charakteru chemicznego powierzchni materiałów na skutek adsorpcji tego gazu oraz ilość zaadsorbowanej wody podczas nawilżania przez 30 min. Badane próbki wykazały dość zróżnicowane zdolności sorpcyjne wobec tlenku azotu(IV), które w dużej

Table 4. NO<sub>2</sub> breakthrough capacities of the chars obtained under dry conditions without and after prehumidification

Tabela 4. Zdolności sorpcyjne karbonizatów uzyskane podczas adsorpcji w warunkach suchych oraz po uprzednim nawilżaniu próbek

Próbka	Warunki suche, mg/g		Zaadsorbowana woda, mg	pH		
	bez nawilżania	po nawilżaniu		wyjściowe	po adsorpcji NO <sub>2</sub>	
					bez nawilżania	po nawilżaniu
S-400	1,0	4,4	6,1	7,8	7,6	7,6
S-450	4,1	6,9	9,9	9,0	7,8	8,4
S-500	4,7	10,8	19,4	10,2	9,2	8,1

Table 5. NO<sub>2</sub> breakthrough capacities of the chars obtained under wet conditions without and after prehumidification

Tabela 5. Zdolności sorpcyjne karbonizatów uzyskane podczas adsorpcji w warunkach wilgotnych oraz po uprzednim nawilżaniu próbki

Próbka	Warunki wilgotne, mg/g		Zaadsorbowana woda, mg	pH		
	bez nawilżania	po nawilżaniu		wyjściowe	po adsorpcji NO <sub>2</sub>	
					bez nawilżania	po nawilżaniu
S-400	8,2	4,5	6,7	7,8	7,3	7,6
S-450	13,0	11,9	11,7	9,0	7,6	7,4
S-500	19,1	20,2	17,1	10,2	7,2	7,1

mierze zależały od warunków prowadzenia adsorpcji, zastosowania wstępnego nawilżania oraz temperatury karbonizacji prekursora.

Analiza danych zebranych w tabeli 4 pozwala stwierdzić, że otrzymane sorbenty charakteryzowały się słabymi zdolnościami sorpcyjnymi wobec NO<sub>2</sub> w warunkach suchych. Najmniej efektywnym adsorbentem okazał się karbonizat S-400, uzyskany poprzez karbonizację siana w temp. 400°C. Jego pojemność sorpcyjna w warunkach suchych wynosiła zaledwie 1,0 mg/g. Znaczny wpływ na zdolności sorpcyjne otrzymanych materiałów miała temperatura procesu karbonizacji. Podwyższenie temperatury karbonizacji z 400°C do 450°C, a następnie do 500°C poprawiło ponad 4-krotnie zdolności sorpcyjne otrzymanych materiałów. Niskie zdolności sorpcyjne produktów pirolizy były najprawdopodobniej konsekwencją ich słabo rozwiniętej struktury porowatej (tabela 2).

Modyfikacja warunków adsorpcji, polegająca na uprzednim nawilżeniu złoża węglowego za pomocą wilgotnego powietrza, poprawiła zdolności sorpcyjne otrzymanych adsorbentów. Dla wszystkich otrzymanych karbonizatów zwilżenie złoża adsorbentu przed adsorpcją umożliwiło usunięcie większej ilości NO<sub>2</sub>, szczególnie w przypadku próbki S-500.

Ważnym parametrem determinującym w pewnym stopniu zdolności sorpcyjne otrzymanych materiałów węglowych były warunki, w jakich prowadzono adsorpcję. Z danych zebranych w tabeli 5 wynika, że otrzymane materiały wykazywały znacznie wyższe pojemności sorpcyjne w warunkach wilgotnych. Otrzymane materiały charakteryzowały się dużo wyższą efektywnością (68–88%) w usuwaniu tego zanieczyszczenia, w porównaniu z adsorpcją prowadzoną w warunkach suchych. Najbardziej efektywnym adsorbentem okazał się karbonizat S-500, otrzymany przez karbonizację siana w temp. 500°C. Jako jedyny zaadsorbował on NO<sub>2</sub> w ilości 19 mg. Efektywność usuwania NO<sub>2</sub> ze strumienia gazów, zarówno w warunkach suchych, jak i w wilgotnych rosła wraz ze wzrostem temperatury pirolizy.

Nawilżanie złoża przed pomiarem w warunkach wilgotnych miało wpływ na zdolności sorpcyjne. Tylko w przypadku próbki S-500 modyfikacja wariantu adsorpcji w niewielkim stopniu poprawiła zdolności sorpcyjne wobec NO<sub>2</sub>.

Porównując parametry teksturalne otrzymanych karbonizatów (tabela 2) oraz zawartość powierzchniowych tlenowych grup funkcyjnych (tabela

3) z pojemnościami sorpcyjnymi można było stwierdzić, że decydujący wpływ na efektywność usuwania NO<sub>2</sub> ze strumienia gazów przez adsorbenty węglowe otrzymane z siana miał charakter chemiczny powierzchni i zachodzące tam reakcje, jak również stopień rozwinięcia powierzchni właściwej. Silniejsze rozwinięcie struktury porowatej wpływało korzystnie na pojemność sorpcyjną otrzymanych materiałów. Obserwowany wzrost zawartości zasadowych grup funkcyjnych (wraz ze wzrostem temperatury pirolizy) znacznie poprawił zdolności sorpcyjne otrzymanych materiałów ze względu na możliwość zachodzenia interakcji pomiędzy nimi a cząsteczkami NO<sub>2</sub>.

Z danych przedstawionych w tabelach 4 i 5 wynika również, że otrzymane materiały różniły się także pod względem zdolności do adsorpcji pary wodnej. Na ilość zaadsorbowanej wody miał wpływ zarówno stopień rozwinięcia struktury mikroporowatej, jak i występowanie ugrupowań tlenowych na jej powierzchni. Tlenowe grupy funkcyjne były bardzo ważne w przypadku adsorpcji pary wodnej, gdyż na skutek wiązań wodorowych, które tworzyły się pomiędzy tymi grupami a cząsteczkami wody, były one zatrzymywane na powierzchni węglowej. Dlatego też, próbki S-400 i S-450, pomimo bardzo słabo rozwiniętej struktury mikroporowatej (tabela 2), były w stanie zaadsorbować od 6 mg do ponad 11 mg pary wodnej na swojej powierzchni. Najwięcej cząsteczek wody zaadsorbowała próbka S-500, charakteryzująca się największym udziałem mikroporów w całej objętości porów spośród wszystkich badanych próbek. Nawilżanie złoża węglowego przed adsorpcją przyczyniało się do zmiany pojemności sorpcyjnych uzyskanych adsorbentów. Związane było to z powstawaniem na powierzchni karbonizatów filmem wodnym, w którym cząsteczki NO<sub>2</sub> mogły się rozpuszczać tworząc w reakcji dysproporcjonowania kwas azotowy(III) i kwas azotowy(V).

Na rys. 1 przedstawiono krzywe adsorpcyjno-desorpcyjne NO<sub>2</sub> zarejestrowane dla karbonizatów podczas adsorpcji w warunkach suchych i wilgotnych oraz z nawilżaniem złoża węglowego (N).

Z analizy przebiegu tych krzywych wynika, że pomiędzy poszczególnymi próbkami (niezależnie od wariantu prowadzenia adsorpcji) nie obserwowano większych różnic. Sorpcja NO<sub>2</sub> mogła zatem zachodzić wg podobnego mechanizmu na wszystkich otrzymanych adsorbentach. W przebiegu każdej z krzywych można było zauważyć odcinek, w którym rejestrowane stężenie NO<sub>2</sub> w gazach opuszczających złożo adsorbenta było równe lub bliskie zeru, a krzywe adsorpcyjne biegnęły równoległe do osi x. Dopiero w dalszym etapie trwania testu adsorpcyjnego dochodziło do przebiccia złoża i następnie zachodził mniej lub bardziej intensywny wzrost stężenia NO<sub>2</sub> w gazach odlotowych (do wartości granicznej 20 ppm). Jedynym materiałem, w przypadku którego nastąpiło natychmiastowe przebiccie złoża podczas pomiaru był karbonizat S-400, który w warunkach suchych wykazywał bardzo niewielkie zdolności sorpcyjne wobec NO<sub>2</sub>.

Również w przebiegu odcinka desorpcyjnego nie obserwowano większych różnic pomiędzy poszczególnymi próbkami. Po odcięciu dopływu NO<sub>2</sub> do złoża adsorbenta (zarówno podczas adsorpcji w warunkach suchych, jak i wilgotnych), następował gwałtowny spadek stężenia NO<sub>2</sub> w strumieniu gazu wychodzącym ze złoża, co wskazywało, że większość zaadsorbowanego gazu była w trwałym sposób związana ze strukturą i powierzchnią sorbentów i nie uległa wymyciu przez przepływający strumień powietrza. Pewna część NO<sub>2</sub> mogła ulec chemisorpcji na otrzymanych adsorbentach, na co wskazują m.in. zmiany pH oraz zawartości kwasowych i zasadowych grup funkcyjnych po procesie adsorpcji (tabela 4 i 5, rys. 2). Jak wynika z tych danych, w przypadku każdego z badanych karbonizatów obserwowano wyraźny spadek wartości pH i zawartości tlenowych grup funkcyjnych o charakterze zasadowym (szczególnie podczas adsorpcji w warunkach wilgotnych) przy jednoczesnym wzroście udziału grup o charakterze kwasowym. Intensywność tych zmian zależała od ilości zaadsorbowanego tlenku azotu(IV). Im większe pojemności sorpcyjne

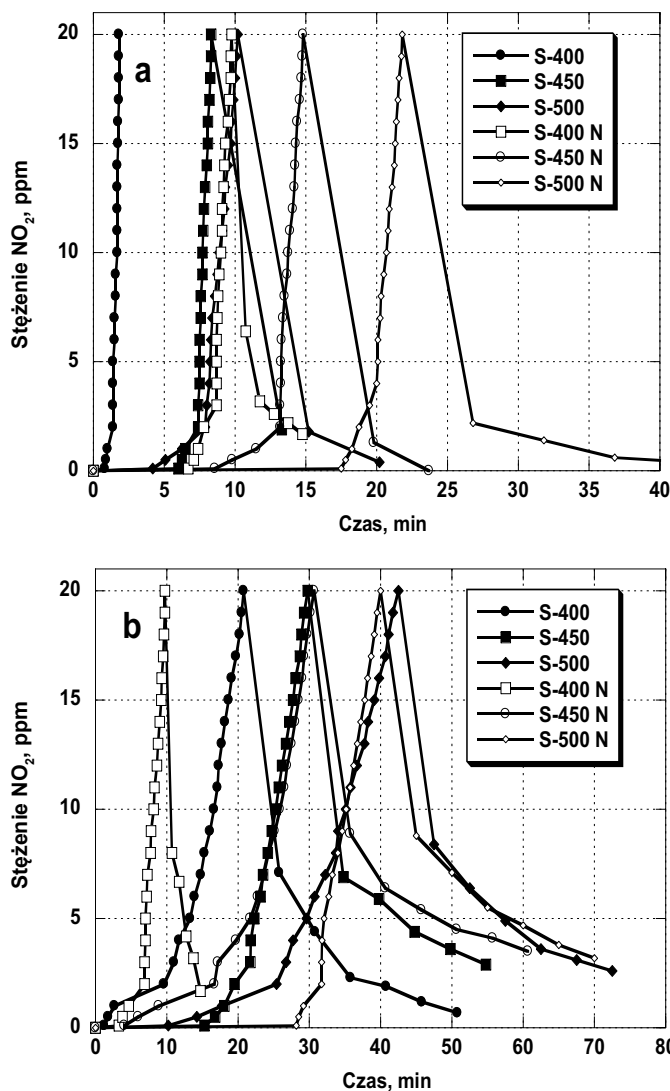


Fig. 1. NO<sub>2</sub> breakthrough curves obtained during adsorption under dry (a) and wet conditions (b)

Rys. 1. Krzywe adsorpcyjno-desorpcyjne NO<sub>2</sub> dla sorbentów otrzymanych z siana w warunkach suchych (a) i wilgotnych (b)

osiągały próbki karbonizatu, tym większy był zarówno spadek wartości pH, jak i liczba grup zasadowych, w porównaniu z materiałami wyjściowymi.

Z przebiegu krzywych przedstawionych na rys. 3 wynika, że otrzymane materiały węglowe oprócz zdolności sorpcyjnych wobec NO<sub>2</sub> wykazywały także dużą zdolność jego redukcji do NO. Szybkość redukcji tlenku azotu(IV) zależała przede wszystkim od warunków prowadzenia procesu adsorpcji. Większość otrzymanych materiałów węglowych wykazała wyższy potencjał redukcyjny podczas adsorpcji NO<sub>2</sub> w warunkach suchych. Dla większości próbek maksymalne stężenie NO (równe 200 ppm) osiągnięto w znacznie krótszym czasie podczas adsorpcji w warunkach suchych. Wyjątek stanowiła próbka S-400 N, w przypadku której proces redukcji zachodził z jednakową intensywnością w warunkach suchych i wilgotnych. Większy potencjał redukcyjny obserwowany podczas adsorpcji w warunkach suchych mógł być najprawdopodobniej przyczyną mniej korzystnych zdolności sorpcyjnych wobec NO<sub>2</sub>. Tlenek azotu(II) powstający podczas redukcji NO<sub>2</sub> mógł bowiem ulegać konkurencyjnej adsorpcji i tym samym blokować dostęp do porów i centrów aktywnych cząsteczkom tlenku azotu(IV).

## Podsumowanie i wnioski

Z przedstawionych danych wynika, że poprzez pirolizę niskiej jakości siana za pomocą promieniowania mikrofalowego można otrzy-

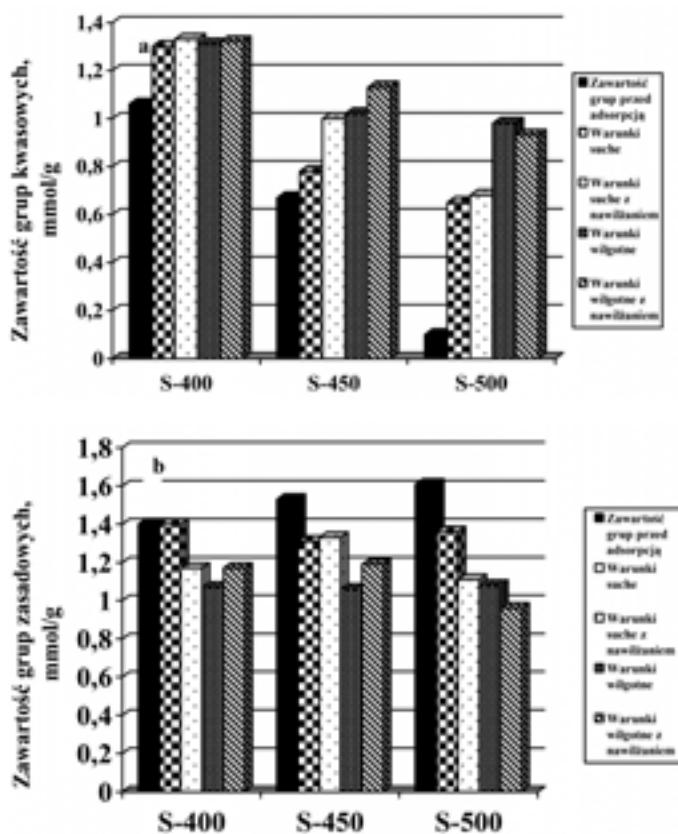


Fig. 2. Changing the acidic (a) and basic (b) groups content after the adsorption of NO<sub>2</sub>

Rys. 2. Zmiana zawartości grup kwasowych (a) oraz zasadowych (b) po adsorpcji NO<sub>2</sub>

mać adsorbenty, wykazujące korzystne właściwości fizykochemiczne. Otrzymane w ten sposób materiały węglowe dzięki zasadowemu charakterowi powierzchni (mimo słabo rozwiniętej powierzchni właściwej i struktury porowatej) stanowią atrakcyjne adsorbenty do usuwania zanieczyszczeń o charakterze kwasowym, jakim jest NO<sub>2</sub>. Wyniki przeprowadzonych badań wskazują, że niskiej jakości siano może być w przyszłości wykorzystane jako prekursor do otrzymywania szerokiej gamy adsorbentów węglowych, o różnicowanych właściwościach fizykochemicznych oraz dość dobrych zdolnościach sorpcyjnych wobec zanieczyszczeń gazowych.

W literaturze można znaleźć liczne doniesienia na temat produktów karbonizacji otrzymanych za pomocą ogrzewania konwencjonalnego, które charakteryzowały się znacznie większymi powierzchniami<sup>29-31)</sup> niż materiały prezentowane w tej pracy. Dlatego też proces wytwarzania karbonizatów z użyciem ogrzewania mikrofalowego wymaga dalszej optymalizacji, obejmującej jak najlepszy dobór czasu i temperatury karbonizacji, szybkości i mocy ogrzewania, jak również wybór optymalnego uziarnienia prekursora oraz jego ewentualnej obróbki wstępnej.

Redukcja NO<sub>2</sub> do NO jest niekorzystnym procesem z ekologicznego punktu widzenia i może w pewnym stopniu wpływać na dokładność wyznaczania rzeczywistej pojemności sorpcyjnej węgla wobec tlenku azotu(IV). Bez możliwości pomiaru *in situ* (w złożu adsorbenta) nie można dokładnie określić, ile cząsteczek NO<sub>2</sub> ulega redukcji do NO, jak również ile cząsteczek powstałego tlenku azotu(II) ulega konkurencyjnej adsorpcji w strukturze porowatej materiałów. Dalsze badania należy więc ukierunkować tak, aby zminimalizować proces redukcji NO<sub>2</sub> do NO lub by redukcja przebiegała do N<sub>2</sub>.

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

Otrzymano: 18-04-2016

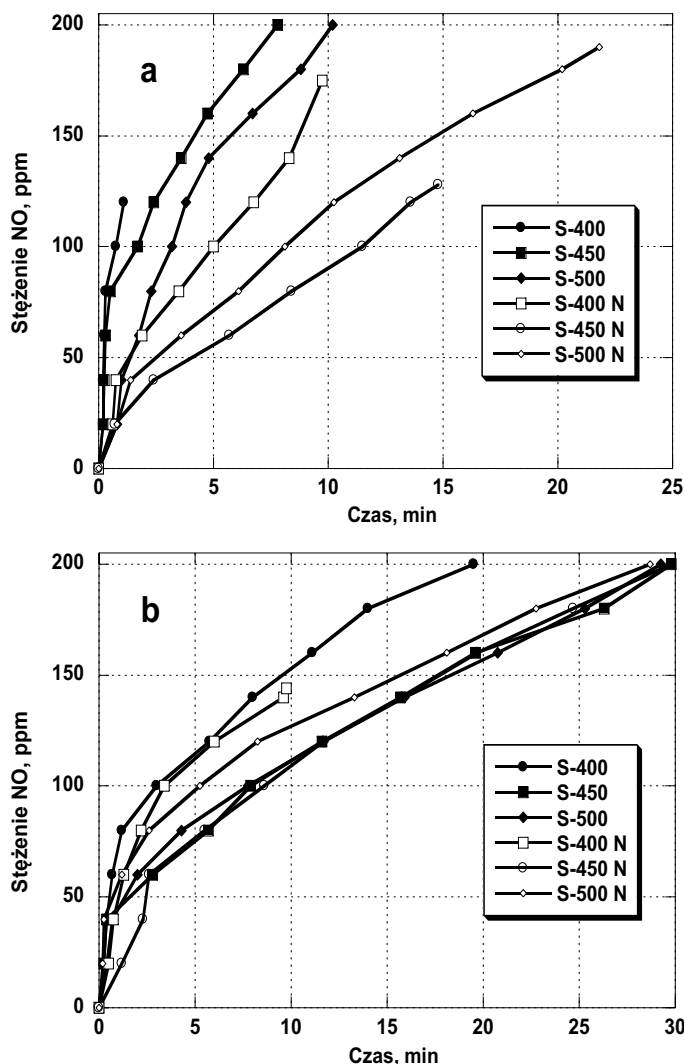


Fig. 3. NO emission curves obtained during adsorption under dry (a) and wet (b) conditions

Rys. 3. Krzywe zmian stężenia NO dla otrzymanych próbek podczas adsorpcji NO<sub>2</sub> w warunkach suchych (a) i wilgotnych (b)

#### LITERATURA

- [1] S.V. Khalameida, E. Skwarek, W. Janusz, J. Skubiszewska-Zięba, *Cent. Eur. J. Chem.* 2014, **12**, nr 11, 1194.
- [2] E. Skwarek, W. Janusz, *Sep. Sci. Technol.* 2016, **51**, nr 1, 11.
- [3] A. Nosal-Wiercińska, M. Grochowski, M. Wiśniewska, K. Tyszczyk-Rotko, S. Yilmaz, S. Yagmur, G. Saglikoglu, S. Yanik, *Ads. Sci. Tech.* 2015, **33**, 553.
- [4] M. Wiśniewska, *Appl. Surf. Sci.* 2012, **258**, 3094.
- [5] R. Pietrzak, T.J. Bandoz, *Carbon* 2007, **45**, 2537.
- [6] A. Bazan, P. Nowicki, R. Pietrzak, *Adsorption* 2016, **22**, 465.
- [7] P. Nowicki, *J. Therm. Anal. Calorim.* DOI 10.1007/s10973-016-5254-8.
- [8] P. Nowicki, *Adsorption* 2016, **22**, 561.
- [9] J. Klinik, B. Samojedon, T. Grzybek, W. Suprun, H. Papp, R. Gläser, *Catal. Today* 2011, **176**, 303.
- [10] B. Samojedon, M. Motak, T. Grzybek, *C. R. Chimie* 2015, **18**, 1049.
- [11] P. Nowicki, P. Skubiszewska, R. Pietrzak, *Chem. Eng. J.* 2014, **248**, 208.
- [12] P. Nowicki, M. Skrzypczak, R. Pietrzak, *Chem. Eng. J.* 2010, **162**, 723.
- [13] J. Kazmierczak-Razna, B. Galak-Podemska, P. Nowicki, R. Pietrzak, *Chem. Eng. J.* 2015, **269**, 352.
- [14] Ch.H. Yun, Y.H. Park, Ch.R. Park, *Carbon* 2001, **39**, 559.
- [15] P. Nowicki, P. Skubiszewska, R. Pietrzak, *Adsorption* 2013, **19**, 521.
- [16] S. Timur, I.C. Kantarli, S. Onenc, J. Yanik, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2010, **89**, 129.
- [17] Q. Liu, T. Zheng, P. Wang, L. Guo, *Ind. Crop. Prod.* 2010, **31**, 233.
- [18] M.C.M. Alvim-Ferraz, C.M.T.B. Gaspar, *J. Hazard. Mater.* 2005, **119**, 135.
- [19] F. Motasemi, M.T. Afzal, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2013, **28**, 317.
- [20] E.T. Thostenson, T.-W. Chou, *Composites Part A: Appl. Sci. Manufactur.* 1999, **30**, 1055.
- [21] D.A. Jones, T.P. Lelyveld, S.D. Mavrofidis, S.W. Kingman, N.J. Miles, *Resour. Conserv. Recycl.* 2002, **34**, 75.
- [22] M. Rumian, L. Czepirski, *Przem. Chem.* 2005, **84**, nr 5, 329.
- [23] PN-ISO 1171:2002, *Paliwa stałe. Oznaczanie popiołu.*
- [24] PN-ISO 589:2006, *Węgiel kamienny. Oznaczanie wilgotności całkowitej.*
- [25] PN-ISO 562:2000, *Węgiel kamienny i koks. Oznaczanie zawartości części lotnych.*
- [26] H.P. Boehm, *Carbon* 1994, **32**, 759.
- [27] J. Kazmierczak, P. Nowicki, R. Pietrzak, *Adsorption* 2013, **19**, 273.
- [28] M. Hofman, R. Pietrzak, *Chem. Eng. J.* 2012, **183**, 278.
- [29] P. Nowicki, M. Suplat, J. Przepiórski, R. Pietrzak, *Chem. Eng. J.* 2012, **195-196**, 7.
- [30] M. Hofman, R. Pietrzak, *Chem. Eng. J.* 2011, **170**, 202.
- [31] E. Cetin, B. Moghtaderi, R. Gupta, T.F. Wall, *Fuel* 2004, **83**, 2139.



## RENEXPO® Poland 2016

odbędzie się w dniach

**19–21 października 2016 r.**

**w Warszawskim Centrum EXPO XXI**

Wydarzenie to adresowane jest głównie do specjalistów, podmiotów decyzyjnych oraz osób silnie zainteresowanych tematyką OZE i efektywnością energetyczną.

### Co oferuje Państwu RENEXPO® Poland 2016?

- Międzynarodowe Targi Energii Odnawialnej i Efektywności Energetycznej
- konferencje branżowe o zasięgu krajowym i międzynarodowym
- fora branżowe
- Nagroda RENERGY Award przyznawana przez RENEXPO® Poland
- spotkania kooperacyjne

U podstaw idei RENEXPO® leży promocja odnawialnych źródeł energii w Europie. Od 2011 r. Targi oraz towarzyszące im konferencje stanowią platformę wymiany wiedzy oraz doświadczeń z zakresu sektora energetycznego na płaszczyźnie krajowej oraz międzynarodowej.

Jak co roku Targi wzbogaci szeroki program ramowy oferujący odwiedzającym aktualny przegląd najnowszych technologii, wskazujący na możliwości dotacji oraz prezentujący przykładowe projekty.

**Organizator: REECO Poland Sp. z o.o.**

ul. Bartycka 22B/21A, 00-716 Warszawa

Tel:+48-22-266-02-16, Fax:+48-22-379-78-60

Więcej informacji na stronie:  
[www.renexpo-warsaw.com](http://www.renexpo-warsaw.com)