

**Aleksandra BAZAN, Piotr NOWICKI, Robert PIETRZAK**

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii

Pracownia Chemii Stosowanej

ul. Umultowska 89b, 61-614 Poznań

e-mail: aleksandra.bazan@amu.edu.pl, piotrnow@amu.edu.pl, pietrob@amu.edu.pl

## **Węgle aktywne z pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej do usuwania ditlenku azotu**

### **Activated Carbons from Residue after Supercritical Extraction for Removal of Nitrogen Dioxide**

The aim of this study was to obtain activated carbons by physical activation of the waste left after supercritical extraction of marigold and hops, provided by the Institute of New Chemical Syntheses in Puławy (Poland). The precursors were first subjected to carbonisation at 500°C in nitrogen atmosphere. The chars were next subjected to physical activation at 700 and 800°C in carbon dioxide atmosphere. The effect of activation temperature on the physicochemical properties of the adsorbents prepared has been tested. The carbonaceous materials were characterised by low-temperature nitrogen sorption as well as determination of the number of surface oxygen groups. The sorption properties of the chars and activated carbons obtained were characterised by nitrogen dioxide adsorption. The results have shown that activated carbons are characterised by low developed surface area varying from 2 to 413 m<sup>2</sup>/g and show alkaline character of the surface. It has been proved that appropriate choice of the activation parameters and the presence of steam have a positive effect on adsorption of nitrogen dioxide by activated carbons obtained. The highest sorption capacity toward nitrogen dioxide in wet conditions was 72.1 mg/g<sub>ads</sub>, while in dry conditions it was 38.7 mg/g<sub>ads</sub>. The results have also shown that future research should be aimed at the optimum choice of the temperature of activation or activating agent in order to significantly improve the textural parameters of the activated carbons.

**Keywords:** residue after supercritical extraction; activated carbons, physical activation, NO<sub>2</sub> removal

### **Wprowadzenie**

Każdego dnia ogromne ilości toksycznych gazów i ścieków przemysłowych są uwalniane do środowiska naturalnego [1, 2]. Lotne związki azotu i siarki powstające w wielu procesach przemysłowych należą do najczęściej emitowanych zanieczyszczeń powietrza, wpływających niekorzystnie na zdrowie człowieka [3, 4]. Z kolei przemysł tekstylny, papierniczy, kosmetyczny generuje duże ilości barwników. Obecność tego rodzaju związków organicznych w wodach gruntowych i powierzchniowych powoduje nieodwracalne zmiany w systemach wodnych oraz wywiera negatywny wpływ na żyjące w nich organizmy [5, 6].

Szczególnie dużym zainteresowaniem wśród działań mających na celu skuteczne i wydajne oczyszczanie powietrza oraz ścieków cieszą się metody adsorpcyjne [7-11]. Z kolei do najczęściej stosowanych adsorbentów należą węgle aktywne [12, 13]. Węgle aktywne charakteryzują się wysokim stopniem porowatości oraz silnie rozwiniętą powierzchnią właściwą, dzięki czemu wykazują zdolność do adsorpcji szerokiej gamy związków chemicznych zarówno z fazy gazowej, jak i ciekłej [14]. Przemysłowa produkcja węgla aktywnych opiera się na dwóch metodach, tj. aktywacji fizycznej i chemicznej. Proces aktywacji fizycznej obejmuje zwykle dwa etapy, tj. karbonizację prekursora w atmosferze gazu obojętnego, a następnie aktywację otrzymanego karbonizatu za pomocą ditlenku węgla, pary wodnej lub mieszaniny tych gazów. Z kolei aktywacja chemiczna opiera się na zaimpregnowaniu prekursora roztworem czynnika aktywującego ( $ZnCl_2$ ,  $H_3PO_4$ ,  $KOH$ ), który następnie wygrzewany jest w wysokich temperaturach, w atmosferze gazu obojętnego [15-17]. Surowcem do otrzymywania węgla aktywnych może być dowolny materiał zawierający węgiel w połączeniach organicznych. W ostatnich latach dużo uwagi poświęca się jednak pozyskiwaniu węgla aktywnych z różnego rodzaju rolniczych i poprodukcyjnych materiałów odpadowych. Przykładem mogą tu być łupiny orzechów, pestki i skóry owoców, odpady pochodzące z przemysłu drzewnego, a także zużyte opony, żywice fenolowo-formaldehydowe oraz osady ze ścieków, stanowiące poważne wyzwanie dla gospodarki odpadami [18-23]. Warty uwagi prekursorami mogą okazać się także odpady po ekstrakcji nadkrytycznej surowców roślinnych. Proces ten jest w ostatnim czasie wykorzystywany na szeroką skalę między innymi do wydzielania barwników, aromatów czy kwasów tłuszczowych, stanowiąc efektywną alternatywę dla konwencjonalnych metod ekstrakcji. Wykorzystanie materiałów stanowiących odpad po ekstrakcji nadkrytycznej do produkcji adsorbentów węglowych pozwoli nie tylko na ich zagospodarowanie, ale może również przyczynić się do zmniejszenia kosztów ich wytwarzania [24-26].

W związku z powyższym celem niniejszej pracy było otrzymanie węgla aktywnych z pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej dwóch odpadowych materiałów, jakimi były szyszki chmielu oraz kwiaty nagietka. Materiał pozyskano z Instytutu Nowych Syntez Chemicznych w Puławach. Zbadano zdolności uzyskanych sorbentów węglowych do usuwania ditlenku azotu. Proces adsorpcji gazu prowadzono w warunkach suchych i wilgotnych, aby zbadać wpływ obecności pary wodnej na skuteczność usuwania zanieczyszczeń gazowych. Ponadto przeanalizowano wpływ temperatury aktywacji na efektywność kształtowania struktury porowatej węgla aktywnych, ich właściwości kwasowo-zasadowe oraz zdolności sorpcyjne.

## 1. Część doświadczalna

### 1.1. Materiał

Jako surowiec wyjściowy do otrzymania adsorbentów węglowych użyta została pozostałość po ekstrakcji nadkrytycznej nagietka (N) i szyszek chmielu (CH) w postaci proszku o wielkości uziarnienia od 0,10 do 0,75 mm oraz zawartości

wilgoci w stanie powietrzno suchym 4,9% wag. (nagietek) i 5,6% wag. (szyszki chmielu). Materiał wyjściowy poddano w pierwszej kolejności procesowi karbonizacji w temperaturze 500°C. Proces prowadzono w reaktorze rurowym, w atmosferze azotu, którego przepływ wynosił 170 ml/min. Prekursory ogrzewano od temperatury pokojowej do końcowej temperatury procesu karbonizacji z szybkością 10°C/min. Po osiągnięciu temperatury końcowej karbonizacji próbki termostатовano przez 60 minut, a następnie chłodzono w przepływie azotu. Otrzymane karbonizaty N5 i CH5 poddano następnie aktywacji fizycznej (A) za pomocą ditlenku węgla. Temperatura aktywacji wynosiła 700°C (A7) i 800°C (A8), przepływ CO<sub>2</sub> 250 ml/min, a czas termostатовania próbek 60 minut.

## 1.2. Badania teksturalne

Parametry teksturalne węgla aktywnych wyznaczono na podstawie izoterm niskotemperaturowej adsorpcji/desorpcji azotu. Pomiary przeprowadzono za pomocą analizatora Autosorb iQ firmy Quantachrome w temperaturze -196°C. Powierzchnię ( $S_{\text{BET}}$ ) węgla aktywnych określono, wykorzystując teorię adsorpcji wielowarstwowej (Brunauer-Emmett-Teller). Całkowitą objętość porów ( $V_t$ ) obliczano przy ciśnieniu względnym  $p/p_0 = 0,99$ . Średnią średnicę porów ( $D$ ) wyznaczono z zależności  $D = 4V_t/S_{\text{BET}}$ . Objętość mikroporów i powierzchnię mikroporów obliczono metodą t-plot, polegającą na porównaniu eksperymentalnej izotermy adsorpcji na badanym materiale z adsorpcją teoretyczną, uzyskaną dla tych samych wartości ciśnienia adsorbentu.

## 1.3. Powierzchniowe tlenowe grupy funkcyjne i pomiar pH

Zawartość powierzchniowych tlenowych grup funkcyjnych o charakterze kwasowym i zasadowym oznaczono w oparciu o metodę Boehma. Próbki o masie 0,25 g zalewano 25 ml 0,1 M roztworu kwasu solnego/wodorotlenku sodu, po czym wytrząsano przez 24 godziny na wytrząsarce. Po upływie tego czasu zawiesinę przesączano, z przesączu pobierano dwie próbki o objętości 10 ml, a następnie miareczkowano je za pomocą 0,1 M roztworu wodorotlenku sodu/kwasu solnego, w obecności oranżu metylowego, do zmiany zabarwienia.

## 1.4. Adsorpcja tlenu azotu(IV)

Ocenę zdolności sorpcyjnych wobec ditlenku azotu przeprowadzono za pomocą przyrządu monitorowania gazów PGM-2000 firmy QREA PLUS. Próbki węgla aktywnego o objętości 3 ml umieszczano w szklanym reaktorze, a następnie przez złoże przepuszczano mieszaninę powietrza i tlenu azotu(IV), zmieszanych ze sobą w takich proporcjach, aby stężenie NO<sub>2</sub> wynosiło 1000 ppm. Przepływ NO<sub>2</sub> wynosił 90 ml/min, natomiast powietrza 360 ml/min. Proces prowadzono w warunkach suchych (D) i wilgotnych (W), (70% wilgoci). Podczas pomiaru rejestrowano w czasie rzeczywistym poszczególne ppm NO<sub>2</sub> w strumieniu gazów opuszczają-

cych złożę adsorbentu. Pomiar stężenia  $\text{NO}_2$  prowadzono do wartości 20 ppm (limit sensora elektrochemicznego).

## 2. Wyniki

### 2.1. Analiza elementarna

Jak wynika z danych przedstawionych w tabeli 1, użyte do badań pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznym  $\text{CO}_2$  charakteryzują się niskim udziałem węgla pierwiastkowego. Dlatego też materiały wyjściowe w celu zwiększenia stopnia uwęglenia i uporządkowania struktury węglowej poddano w pierwszej kolejności procesowi karbonizacji, a następnie aktywacji fizycznej. Jak widać, produkty karbonizacji (N5 i CH5) charakteryzują się znacznie większym udziałem węgla pierwiastkowego, ale również zdecydowanie wyższą zawartością popiołu niż materiały wyjściowe.

Wzrostowi zawartości  $\text{C}^{\text{daf}}$  towarzyszy także wyraźny spadek zawartości wodoru i tlenu. Spadek udziału  $\text{H}^{\text{daf}}$  i  $\text{O}^{\text{daf}}$  jest wynikiem działania wysokiej temperatury, która spowodowała rozerwanie najmniej trwałych chemicznie wiązań. W przypadku pozostałych heteroatomów (azot i siarka) obróbka termiczna materiału wyjściowego skutkuje wzrostem ich zawartości. Najprawdopodobniej jest to spowodowane występowaniem w obu prekursorach stabilnych termicznie heterocyclicznych połączeń tych pierwiastków.

Tabela 1. Skład elementarny prekursorów, karbonizatów i węgli aktywnych

Table 1. Elemental composition of the precursors, chars and activated carbons

Próbka	Popiół	$\text{C}^{\text{daf}}$	$\text{H}^{\text{daf}}$	$\text{N}^{\text{daf}}$	$\text{S}^{\text{daf}}$	$\text{O}^{\text{daf}}$ *
N	9,0	49,0	11,3	3,3	0,1	36,3
CH	7,6	47,4	9,6	4,8	0,1	38,1
N5	26,1	72,3	2,1	4,5	0,3	20,8
CH5	21,9	75,0	3,0	5,7	0,2	16,1
N5A7	33,9	79,8	0,4	4,8	0,4	14,6
N5A8	49,2	59,1	2,5	5,2	0,3	32,9
CH5A7	24,6	72,1	2,0	5,3	0,1	20,5
CH5A8	32,3	75,3	0,4	3,7	1,0	19,6

\* z różnicy

Proces aktywacji fizycznej prowadzi do dalszych zmian w strukturze węglowej. Analizując zawartość  $\text{C}^{\text{daf}}$  dla otrzymanych węgli aktywnych, można stwierdzić, że działanie  $\text{CO}_2$  powoduje niewielkie zmiany zawartości węgla pierwiastkowego. Jedynie dla próbki N5A8 zawartość węgla jest o ponad 13% wag. niższa w stosunku do karbonizatu N5. Najprawdopodobniej jest to wynikiem zbyt wysokiej temperatury aktywacji ( $800^\circ\text{C}$ ) dla tego typu prekursora, która spowodowała częściowe wypalenie się próbki. Dla węgli N5A7, CH5A7 i CH5A8 obserwuje się wyraźny

spadek udziału  $H^{daf}$  w stosunku do odpowiednich karbonizatów. Jest to wynikiem postępującej aromatyzacji struktury węglowej. Natomiast analiza zawartości azotu pozwala stwierdzić, iż niezależnie od wariantu temperaturowego aktywacji karbonizatu N5 obserwuje się wzrost zawartości tego heteroatomu. Z kolei dla analogicznych węgli CH5A7 i CH5A8 otrzymanych z chmielu można zaobserwować odwrotną zależność. Obecność siarki w otrzymanych adsorbentach węglowych kształtuje się na bardzo zbliżonym poziomie  $0,1 \pm 0,4\%$  wag. Jedynie próbka CH5A8 posiada w swojej strukturze  $1,0\%$  wag. siarki. Zawartość tlenu w otrzymanych węglach aktywnych waha się w przedziale od  $14,6$  do  $32,9\%$  wag. Najwyższą zawartością  $O^{daf}$  charakteryzuje się próbka N5A8, co potwierdza wcześniejsze założenie, iż ten wariant aktywacji okazał się zbyt drastyczny dla karbonizatu N5, powodując jego nadmierne utlenienie. Na uwagę zasługuje również fakt, że proces aktywacji fizycznej przyczynia się do znacznego wzrostu zawartości popiołu, zwłaszcza w przypadku próbek otrzymanych z nagietka.

## 2.2. Parametry teksturalne węgli aktywnych

Na podstawie wyników przedstawionych w tabeli 2 można stwierdzić, że aktywacja fizyczna karbonizatów nie pozwala na efektywne rozwinięcie powierzchni właściwej otrzymanych węgli aktywnych. Powierzchnia węgli aktywowanych w temperaturze  $700^\circ\text{C}$  (niezależnie od rodzaju prekursora) wynosi zaledwie  $2 \text{ m}^2/\text{g}$ . Wynika to najprawdopodobniej ze zbyt małej różnicy temperatur pomiędzy procesami karbonizacji i aktywacji. Strukturę porowatą próbek N5A7 i CH5A7 stanowią głównie duże mezopory i małe makropory, o czym świadczy prawie całkowity brak obecności mikroporów oraz wysoka wartość średniej średnicy porów, mieszcząca się w zakresie od  $31,78$  do  $44,16 \text{ nm}$ .

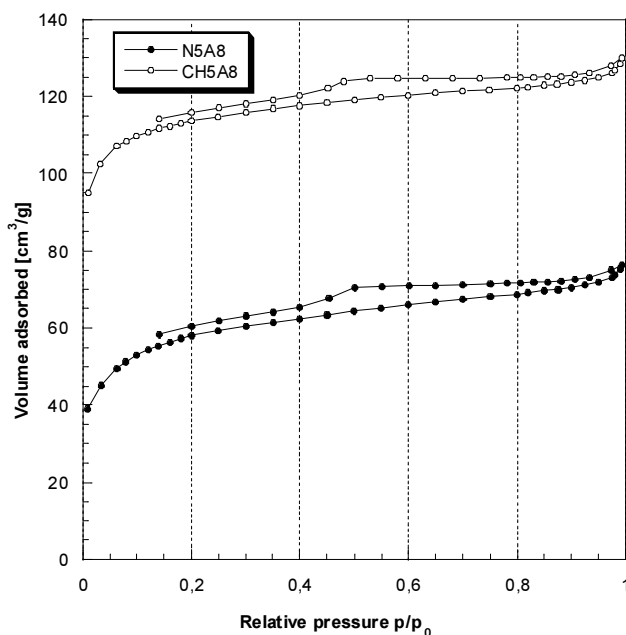
Tabela 2. Parametry teksturalne węgli aktywnych

Table 2. Textural parameters of activated carbons obtained

Próbka	Powierzchnia BET $\text{m}^2/\text{g}$		Objętość porów $\text{cm}^3/\text{g}$		Średnia średnica porów nm
	całkowita	mikroporów	całkowita $V_t$	mikroporów $V_m$	
N5A7	2	0,01	0,007	0,003	31,78
N5A8	206	100	0,118	0,040	3,79
CH5A7	2	0,03	0,007	0,002	44,16
CH5A8	413	329	0,201	0,142	3,88

Jak wynika z dalszej analizy danych zestawionych w tabeli 2, podniesienie temperatury aktywacji o  $100^\circ\text{C}$  wpływa korzystnie na parametry teksturalne otrzymanych węgli aktywnych, zwłaszcza w przypadku szyszek chmielu. Powierzchnia właściwa próbek aktywowanych w temperaturze  $800^\circ\text{C}$  mieści się w przedziale  $206 \div 413 \text{ m}^2/\text{g}$ , a objętość całkowita porów wynosi od  $0,118$  do  $0,200 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Znacznie silniej rozwiniętą strukturą porowatą charakteryzuje się węgiel CH5A8, którego powierzchnia przekracza  $400 \text{ m}^2/\text{g}$ , a mikropory stanowią ok.  $70\%$  wszyst-

kich porów obecnych w jego strukturze. Mikroporowaty charakter próbki otrzymanej w wyniku aktywacji karbonizatu CH5 w temperaturze 800°C potwierdza także przebieg niskotemperaturowej adsorpcji-desorpcji azotu (rys. 1). Biorąc pod uwagę wartość średniej średnicy porów dla węgla N5A8 i CH5A8, mieszczącą się w zakresie 3,79÷3,88 nm, a także obecność dość szerokiej pętli histerezy w przebiegu izoterm adsorpcyjno-desorpcyjnych, można stwierdzić, że drugim typem porów obecnych w strukturze otrzymanych materiałów węglowych są małe mezopory, których udział w przypadku węgla N5A8 przekracza 60%.



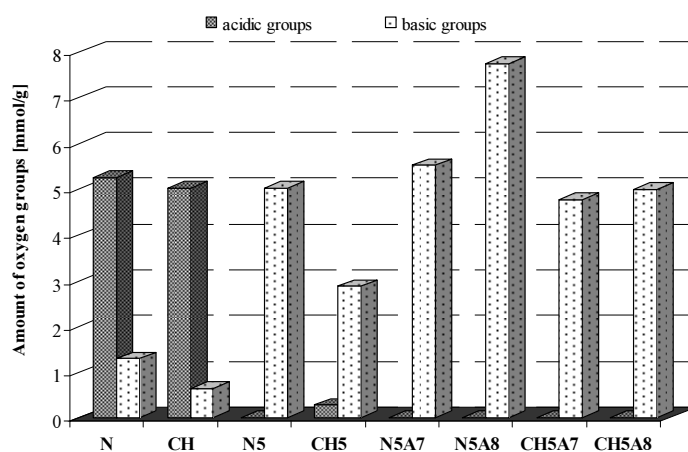
Rys. 1. Izotermi niskotemperaturowej adsorpcji/desorpcji azotu dla węgla N5A8 i CH5A8

Fig. 1. Low-temperature nitrogen adsorption/desorption isotherms of samples N5A8 and CH5A8

### 2.3. Właściwości kwasowo-zasadowe prekursorów oraz otrzymanych materiałów węglowych

Dla prekursorów oraz otrzymanych z nich materiałów węglowych określono również właściwości kwasowo-zasadowe (rys. 2). Z danych tych wynika, że badane próbki różnią się zarówno rodzajem, jak i ilością grup tlenowych. Użyte do badań materiały wyjściowe charakteryzują się wyraźnie kwasowym charakterem powierzchni, o czym świadczy zdecydowanie wyższa (około 5-krotnie) zawartość grup kwasowych niż zasadowych. Jak widać, proces karbonizacji powoduje istotne zmiany we właściwościach kwasowo-zasadowych obu materiałów wyjściowych. Karbonizat CH5 otrzymany z pozostałości po ekstrakcji chmielu zawiera na swej powierzchni zaledwie 0,27 mmol/g grup kwasowych, podczas gdy analogiczna

próbka N5 otrzymana z pozostałości po ekstrakcji nagietka zawiera tylko i wyłącznie zasadowe grupy funkcyjne. Obróbka wysokotemperaturowa obu prekursorów w atmosferze gazu obojętnego prowadzi ponadto do około 5-krotnego wzrostu udziału grup o charakterze zasadowym. Aktywacja karbonizatów za pomocą tlenku węgla(IV) również sprzyja generowaniu znacznych ilości zasadowych grup funkcyjnych. Jak wynika z danych przedstawionych na rysunku 2, ilość powierzchniowych grup tlenowych zależy w znacznym stopniu od temperatury aktywacji. Świadczy o tym fakt, że próbki aktywowane w temperaturze 800°C (szczególnie N5A8) charakteryzują się wyższą zawartością grup zasadowych niż analogiczne materiały węglowe uzyskane na drodze aktywacji w 700°C. Tak wyraźnie zasadowy charakter powierzchni otrzymanych węgli aktywnych jest zapewne w znacznym stopniu związany z wysoką zawartością popiołu w ich strukturze (tab. 1), który ze względu na rodzaj występujących w nim związków (głównie tlenki i węglany metali) ma z reguły alkaliczny charakter.



Rys. 2. Zawartość powierzchniowych tlenowych grup funkcyjnych dla prekursorów, karbonizatów i węgli aktywnych

Fig. 2. The content of surface oxygen functional groups for the precursors, chars and activated carbons obtained

#### 2.4. Zdolności sorpcyjne węgli aktywnych wobec NO<sub>2</sub>

Dla każdego z otrzymanych karbonizatów i węgli aktywnych przeprowadzono pomiary adsorpcji NO<sub>2</sub> w warunkach suchych i wilgotnych. Na podstawie danych zestawionych w tabeli 3 można stwierdzić, iż efektywność usuwania tego gazu zależy od warunków prowadzenia procesu adsorpcji, temperatury aktywacji, a także rodzaju zastosowanego prekursora. Niestety, żaden z otrzymanych karbonizatów nie wykazuje właściwości sorpcyjnych wobec NO<sub>2</sub> w warunkach suchych. Z kolei pojemności sorpcyjne próbek N5 i CH5 w warunkach wilgotnych są mało zadowalające i mieszczą się w przedziale od 2,4 do 5,1 mg/g<sub>ads</sub>. Znacznie efektywniej pod

względem usuwania toksycznego gazu prezentują się otrzymane węgle aktywne. Najlepsze zdolności sorpcyjne w warunkach suchych wykazuje próbka CH5A7, której pojemność sorpcyjna wynosi 38,7 mg/g<sub>ads</sub>. Z kolei najskuteczniejszym adsorbentem w warunkach wilgotnych okazał się węgiel CH5A8 uzyskany w wyniku aktywacji karbonizatu CH5 w temperaturze 800°C, którego pojemność sorpcyjna wynosi 72,1 mg/g<sub>ads</sub>.

Tabela 3. Zdolności sorpcyjne węgli aktywnych wobec NO<sub>2</sub>

Table 3. NO<sub>2</sub> breakthrough capacities of the activated carbons

Próbka	Warunki suche, mg/g	Warunki wilgotne, mg/g
N5	0,0	2,4
CH5	0,0	5,1
N5A7	16,3	56,7
N5A8	12,0	31,3
CH5A7	38,7	46,9
CH5A8	36,7	72,1

Dalsza analiza danych zestawionych w tabeli 3 pozwala jednoznacznie stwierdzić, że wszystkie węgle aktywne wykazują zdecydowanie lepsze pojemności sorpcyjne podczas adsorpcji prowadzonej w obecności pary wodnej. Największą różnicę można zaobserwować dla węgla N5A7, w przypadku którego pojemność sorpcyjna w warunkach wilgotnych (56,7 mg/g) jest ponad 3 razy wyższa niż w warunkach suchych (16,3 mg/g).

Analizując wpływ temperatury aktywacji na zdolności sorpcyjne węgli aktywnych, można zauważyć, iż jest on zróżnicowany dla poszczególnych materiałów wyjściowych. W przypadku węgla N5A7 i N5A8 otrzymanych z nagietka podniesienie tego parametru o 100°C obniża pojemności sorpcyjne niezależnie od warunków prowadzenia procesu adsorpcji, przy czym obserwowany spadek pojemności jest znacznie wyższy, gdy proces prowadzono w obecności pary wodnej, i wynosi aż 25,4 mg. W przypadku węgla otrzymanych z szyszek chmielu wpływ temperatury jest bardziej zróżnicowany. Podczas adsorpcji w warunkach suchych nieco bardziej korzystne zdolności sorpcyjne wykazuje węgiel aktywowany w 700°C, podczas gdy w warunkach wilgotnych zaobserwowano całkowicie odwrotną zależność, gdyż próbka CH5A8 adsorbuje o 25,2 mg NO<sub>2</sub> więcej aniżeli węgiel aktywowany w temperaturze o 100°C niższej.

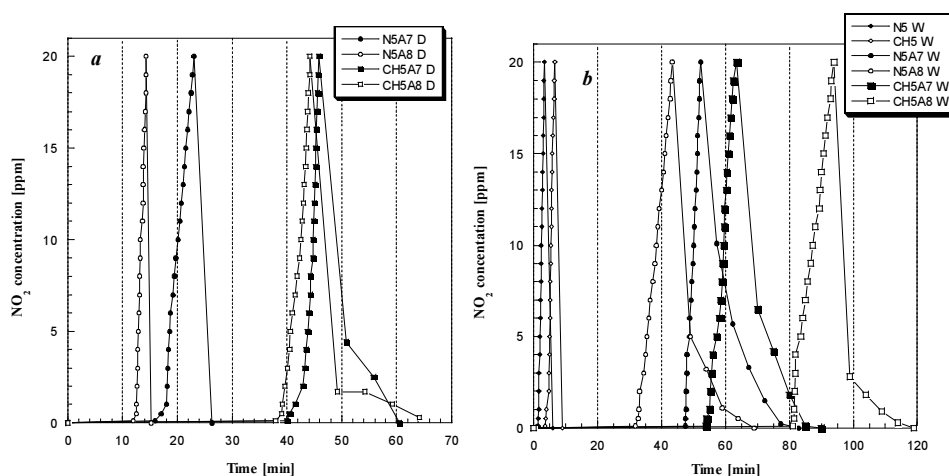
Rodzaj użytego materiału wyjściowego również ma istotny wpływ na uzyskiwane pojemności sorpcyjne wobec ditlenku azotu. Jest to szczególnie widoczne podczas sorpcji NO<sub>2</sub> w warunkach suchych, gdzie pojemność węgla CH5A7 i CH5A8 jest ponad 2- i 3-krotnie wyższa niż dla analogicznych węgla uzyskanych z pozostałości po ekstrakcji nagietka. Podczas adsorpcji NO<sub>2</sub> w obecności pary wodnej wpływ prekursora jest jednak bardziej zróżnicowany. Pojemność sorpcyjna węgla CH5A8 jest bowiem ponad 2-krotnie wyższa w stosunku do analogicznej próbki N5A8. Z kolei w przypadku próbek aktywowanych w temperaturze 700°C



można zaobserwować odwrotną zależność, przy czym różnice pomiędzy nimi wynoszą ok. 10 mg/g.

Analizując przebieg krzywych przedstawiających zmiany stężenia  $\text{NO}_2$  podczas adsorpcji prowadzonej w różnych wariantach (rys. 3), można zauważyć tylko nieznaczne różnice pomiędzy poszczególnymi próbkami. W związku z tym można przypuszczać, że proces adsorpcji dla tych węgli przebiega według podobnego mechanizmu. Dla próbek N5A7 i N5A8 (warunki suche) okres czasu, przy którym rejestrowane stężenie  $\text{NO}_2$  jest równe zero, jest znacznie krótszy niż dla węgli otrzymanych w wyniku aktywacji karbonizatu CH5. Od momentu osiągnięcia tzw. przebicia złoża obserwuje się jednak gwałtowny wzrost stężenia  $\text{NO}_2$  do wartości 20 ppm dla wszystkich badanych węgli aktywnych. Porównując przebieg krzywych zarejestrowanych podczas adsorpcji ditlenku azotu w warunkach suchych i wilgotnych, można zauważyć, że okres, przez który rejestrowano stężenie  $\text{NO}_2$  równe zero, jest znacznie dłuższy w obecności pary wodnej, co niewątpliwie potwierdza jej korzystny wpływ na przebieg adsorpcji  $\text{NO}_2$ , a także tłumaczy w pewnym stopniu lepsze pojemności sorpcyjne uzyskiwane w warunkach wilgotnych.

Dalsza analiza danych przedstawionych na rysunku 3 pozwala stwierdzić, że po odcięciu dopływu  $\text{NO}_2$  do złoża adsorbentu dla wszystkich próbek następuje gwałtowny spadek jego stężenia, co może świadczyć o tym, iż większość zaadsorbowanego gazu została silnie związana w strukturze porowatej lub uległa chemisorpcji. Proces ten jest możliwy dzięki obecności znacznej ilości zasadowych grup funkcyjnych na powierzchni otrzymanych węgli aktywnych (rys. 2), które mogą wchodzić w interakcję z cząsteczkami  $\text{NO}_2$ .



Rys. 3. Krzywe adsorpcyjno-desorpcyjne uzyskane dla węgli aktywnych podczas adsorpcji  $\text{NO}_2$  w warunkach suchych (a) i wilgotnych (b)

Fig. 3.  $\text{NO}_2$  breakthrough curves for the activated carbons studied in dry (a) and wet conditions (b)

## Wnioski

Przeprowadzone badania wykazały, że otrzymane węgle aktywne charakteryzują się zróżnicowanym stopniem rozwinięcia struktury porowatej, a uzyskiwane wyniki są w bardzo dużym stopniu uwarunkowane temperaturą aktywacji oraz rodzajem użytego do badań prekursora. Analiza właściwości kwasowo-zasadowych wykazała, że aktywacja fizyczna pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej surowców roślinnych prowadzi do otrzymania węgla aktywnych, posiadających na swojej powierzchni wyłącznie ugrupowania o charakterze zasadowym. Testy adsorpcyjne wykazały, że pomimo mało korzystnych parametrów teksturalnych większość z otrzymanych węgla aktywnych charakteryzuje się dobrymi zdolnościami sorpcyjnymi wobec ditlenku azotu, szczególnie podczas adsorpcji w warunkach wilgotnych. Uzyskane wyniki wykazały jednak, iż niezbędna jest optymalizacja procesu wytwarzania adsorbentów, obejmująca dobór odpowiednich parametrów karbonizacji i aktywacji w celu uzyskiwania węgla aktywnych o bardziej korzystnych parametrach teksturalnych.

## Literatura

- [1] Zhang K., Batterman S., Air pollution and health risks due to vehicle traffic, *Sci. Total Environ.* 2013, 450-451, 307-316.
- [2] Garg V.K., Kumar R., Gupta R., Removal of malachite green dye from aqueous solution by adsorption using agro-industry waste: a case study of *Prosopis cineraria*, *Dyes Pigments* 2004, 62, 1, 1-10.
- [3] 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.
- [4] Morelli X., Rieux C., Cyrus J., Forsberg B., Slama R., Air pollution, health and social deprivation: A fine-scale risk assessment, *Environ. Res.* 2016, 147, 59-70.
- [5] Yener J., Kopac T., Dogu G., Dogu T., Dynamic analysis of sorption of Methylene Blue dye on granular and powdered activated carbon, *Chem. Eng. J.* 2008, 144, 400-406.
- [6] Dadfarnia S., Haji Shabani A.M., Moradi S.E., Emami S., Methyl red removal from water by iron based metal-organic frameworks loaded onto iron oxide nanoparticle adsorbent, *Appl. Surf. Sci.* 2015, 330, 85-93.
- [7] Pietrzak R., Bandoz T.J., Reactive adsorption of NO<sub>2</sub> at dry conditions on sewage sludge-derived materials, *Environ. Sci. Technol.* 2007, 41, 21, 7516-7522.
- [8] 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.
- [9] Dąbek L., Kulig E., Sorpcja jonów ołowiu(II) na węglu aktywnym w obecności kwasów humusowych, *Inż. i Ochr. Środ.* 2000, 3, 409-414.
- [10] Wiśniewska M., The temperature effect on the adsorption mechanism of polyacrylamide on the silica surface and its stability, *Appl. Surf. Sci.* 2012, 258, 3094-3101.
- [11] 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.
- [12] Wang Y.X., Ngo H.H., Guo W.S., Preparation of a specific bamboo based activated carbon and its application for ciprofloxacin removal, *Sci. Total Environ.* 2015, 533, 32-39.
- [13] Shahkarami S., Azargohar R., Dalai A.K., Soltan J., Breakthrough CO<sub>2</sub> adsorption in bio-based activated carbons, *J. Environ. Sci.* 2015, 34, 68-76.

- [14] Bansal R.Ch., Goyal M., Activated Carbon Adsorption, Taylor & Francis Group. Boca Raton 2005.
- [15] Daud W.M.A.W., Ali W.S.W., Sulaiman M.Z., The effects of carbonization temperature on pore development in palm-shell-based activated carbon, Carbon 2000, 38, 1925-1932.
- [16] Lua Ach., Guo J., Activated carbon prepared from oil palm stone by one-step CO<sub>2</sub> activation for gaseous pollutant removal, Carbon 2000, 38, 1089-1097.
- [17] Ling Tseng R., Physical and chemical properties and adsorption type of activated carbon prepared from plum kernels by NaOH activation, J. Hazard. Mater. 2007, 147, 1020-1027.
- [18] Foo K.Y., Hameed B.H., Preparation, characterization and evaluation of adsorptive properties of orange peel based activated carbon via microwave induced K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> activation, Bioresource Technol. 2012, 104, 679-686.
- [19] 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.
- [20] Attia A.A., Girgis B.S., Fathy N.A., Removal of methylene blue by carbons derived from peach stones by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation: Batch and column studies, Dyes Pigments 2008, 76, 282-289.
- [21] Nowicki P., Bazan A., Kazmierczak-Razna J., Pietrzak R., Sorption properties of carbonaceous adsorbents obtained by pyrolysis and activation of pistachio nut shells, Adsorpt. Sci. Technol. 2015, 33(6-8), 581-586.
- [22] 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, 420-30.
- [23] Pietrzak R., Bandoz T.J., Activated carbons modified with sewage sludge derived phase and their application in the process of NO<sub>2</sub> removal, Carbon 2007, 45, 2537-2546.
- [24] Brunner G., Supercritical fluids: technology and application to food processing, J. Food Eng. 2005, 67, 21-33.
- [25] Lang Q., Wai Ch.M., Supercritical fluid extraction in herbal and natural product studies - a practical review, Talanta 2001, 53, 771-782.
- [26] Perrut M., Supercritical fluid applications: Industrial developments and economic issues, Ind. Eng. Chem. Res. 2000, 39, 4531-4535.

## Streszczenie

W pracy przedstawiono wyniki badań, których celem było otrzymanie węgla aktywnych na drodze aktywacji fizycznej pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej szyszek chmielu oraz nagietka. Surowce roślinne pozyskano z Instytutu Nowych Syntez Chemicznych w Puławach. Materiały wyjściowe poddano w pierwszej kolejności procesowi karbonizacji w temperaturze 500°C w atmosferze azotu. Otrzymane karbonizaty poddano następnie aktywacji fizycznej za pomocą ditlenku węgla w 700 i 800°C. Zbadano wpływ temperatury aktywacji na właściwości fizykochemiczne otrzymanych węgla aktywnych. Materiały węglowe scharakteryzowano za pomocą niskotemperaturowej adsorpcji/desorpcji azotu oraz oznaczono zawartość powierzchniowych tlenowych grup funkcyjnych o charakterze kwasowym i zasadowym. Dla karbonizatów i węgla aktywnych przeprowadzono pomiary adsorpcji ditlenku azotu. Na podstawie badań stwierdzono, że produkty finalne charakteryzują się słabo rozwiniętą powierzchnią właściwą, mieszczącą się w przedziale od 2 do 413 m<sup>2</sup>/g, oraz wyraźnie zasadowym charakterem powierzchni. Wykazano, że temperatura aktywacji oraz obecność pary wodnej podczas adsorpcji NO<sub>2</sub> ze strumienia powietrza mają znaczący wpływ na zdolności sorpcyjne węgla aktywnych. Najwyższa pojemność sorpcyjna w warunkach wilgotnych wynosiła 72,1 mg/g<sub>ads</sub>, natomiast w warunkach suchych 38,7 mg/g<sub>ads</sub>. Uzyskane wyniki wykazały ponadto, iż niezbędna jest optymalizacja procesu wytwarzania adsorbentów, obejmująca dobór odpowiednich parametrów aktywacji oraz czynników aktywujących, w celu otrzymania węgla aktywnych o bardziej korzystnych parametrach teksturalnych.

**Słowa kluczowe:** pozostałość po ekstrakcji nadkrytycznej, węgiel aktywny, aktywacja fizyczna, adsorpcja NO<sub>2</sub>