

Effect of biocarbon activation method on activated carbon properties

Wpływ sposobu aktywacji biowęgla na właściwości węgla aktywnego

DOI: 10.15199/62.2023.3.10

Biocarbon was chem. activated with $ZnCl_2$, H_3PO_4 , $CaCO_3$, Na_2CO_3 , $Ca(OH)_2$, $NaOH$ and KOH or phys. activated with steam. The adsorption properties of the activated biocarbon were studied in relation to the adsorption of methylene blue (MB) from aq. soln. The activated carbons had a sp. surface area in the range of 180–1300 m^2/g . Activation with KOH and $NaOH$ yielded carbons with the highest sp. surface area, while activation with steam resulted in less surface area development, but significantly reduced the amt. of generated wastewater. The Langmuir adsorption equil. model was used to describe the MB adsorption isotherm. The surface area occupied by MB molecules calculated from the model coincided with the sp. surface area values obtained by the BET method. The value of the equil. constant of the Langmuir model was exponentially correlated with the O content in the obtained activated carbons.

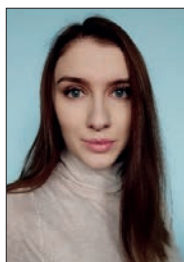
Keywords: activated biocarbon, activation methods, Langmuir isotherm, sorption properties

Węgle aktywne to materiały porowate otrzymywane z surowców bogatych w węgiel pierwiastkowy, takich jak węgiel brunatny, węgiel kamienny, odpady rolnicze i biomasa¹. Karbonizacja stanowi pierwszy etap produkcji węgla aktywnych. Może być prowadzona bez dostępu powietrza lub w atmosferze gazu obojętnego, najczęściej w temp. 650–1000°C. Warunki karbonizacji bezpośrednio wpływają na strukturę porowatą adsorbentu^{2,3}. Podczas karbonizacji następuje odwodornienie surowca i jego piroliza. W wyniku tego procesu otrzymuje się materiał o słabo rozwiniętej strukturze porowatej. Zatem właściwości adsorpcyjne produktu karbonizacji są zwykle niewystarczające. Aby rozwinąć powstałą podczas karbonizacji strukturę poro-

Przeprowadzono badania właściwości adsorpcyjnych aktywowanego biowęgla względem adsorpcji błękitu metylenowego (MB) z roztworu wodnego. Przeprowadzono aktywację chemiczną za pomocą chlorku cynku, kwasu fosforowego(V), węglanów wapnia i sodu, wodorowęglanu sodu, wodorotlenków wapnia, sodu i potasu oraz aktywację fizyczną z wykorzystaniem pary wodnej. Uzyskane węgle aktywne charakteryzowały się powierzchnią właściwą w zakresie 180–1300 m^2/g . Aktywacja KOH i $NaOH$ umożliwiła uzyskanie węgla aktywnego o największych powierzchniach właściwych. W wyniku aktywacji parowej uzyskano mniejsze rozwinięcie powierzchni, jednak procedura ta znacznie ograniczała ilość powstających ścieków, wykonanych operacji, a także koszt procesu. Do opisu izoterm adsorpcji MB zastosowano model równowagi adsorpcji Langmuira. Obliczona na podstawie tego modelu powierzchnia zajmowana przez cząsteczki MB była zbieżna z wartościami powierzchni właściwej uzyskanymi metodą BET. Wartość stałej równowagi modelu Langmuira skorelowano zależnością wykładniczą z zawartością tlenu w uzyskanych węglach aktywnych.

Słowa kluczowe: biowęgiel aktywny, metody aktywacji, izoterma Langmuira, właściwości sorpcyjne

watą, przeprowadza się proces aktywacji⁴. Dobór metody aktywacji i czynnika aktywującego mają kluczowy wpływ na właściwości otrzymanego węgla aktywnego. Aktywację można przeprowadzić dwoma sposobami, za pomocą czynnika chemicznego (aktywacja chemiczna) lub fizycznego (aktywacja fizyczna)^{4,5}. Aktywacja chemiczna polega na impregnacji karbonizatu czynnikiem chemicznym, po czym zaimpregnowany karbonizat poddaje się działaniu temp. 500–900°C. W tym przypadku stosowane są związki chemiczne, takie jak HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 , KOH , $NaOH$, Na_2CO_3 i $ZnCl_2$ ⁶. Podczas aktywacji fizycznej wykorzystuje się właściwości utleniające pary wodnej, ditlenku węgla, powietrza lub mieszaniny tych gazów⁷.



Mgr inż. Martyna JURKIEWICZ (ORCID: 0000-0002-8807-6151) w roku 2020 ukończyła studia na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie. Od 2020 r. jest doktorantką w Szkole Doktorskiej ZUT. Pełni funkcję prezesa Doktoranckiego Koła Naukowego „Zielona Chemia”. Specjalność – technologia leków i pestycydów.



Mgr inż. Paweł BILEWICZ w 2016 ukończył studia na Wydziale Elektrycznym Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie. Ukończył także studia podyplomowe z zakresu zarządzania produkcją i BHP, a obecnie jest w trakcie studiów MBA na Uniwersytecie Szczecińskim. Od 2019 r. jest dyrektorem Zakładu Produkcyjnego Dancoal Sp. z o.o. Do jego głównych zadań należy utrzymanie ruchu, prowadzenie kluczowych inwestycji oraz koordynacja prac badawczo-rozwojowych.

Celem pracy było określenie wpływu rodzaju aktywatora oraz sposobu aktywacji biowęgla na wielkość powierzchni właściwej, skład elementarny oraz właściwości sorpcyjne na podstawie adsorpcji błękitu metylenowego na powierzchni uzyskanych węgla aktywnych.

Część doświadczalna

Materiały

Stosowano biowęgiel będący produktem suchej destylacji drewna liściastego otrzymywany jako węgiel drzewny w firmie Dancoal. Do badań wykorzystano błękit metylenowy produkcji Sigma Aldrich (Saint Louis, USA).

Do aktywacji chemicznej biowęgla wykorzystano chlorek cynku(II), kwas fosforowy(V), wodorotlenek sodu i wodorotlenek potasu produkcji Stanlab (Lublin, Polska), węgiel wapnia, węgiel sodu, wodorowęgiel sodu oraz wodorotlenek wapnia produkcji Chempur (Piekary Śląskie, Polska). Wszystkie odczynniki były klasy analitycznej.

Metodyka badań i aparatura

Zawartość wilgoci i popiołu w wyjściowym materiale określono metodą termogravimetryczną, używając termogravimetru Netzsch TG 209 F1 Libra. Analizę elementarną biowęgla wykonano za pomocą analizatora CHNSO ThermoScientific FLASH 2000, Waltham, MA. W celu usunięcia wilgoci przed oznaczeniem próbkę suszono w temp. 105°C przez 24 h.

Pomiary powierzchni właściwej wykonano metodą pomiaru adsorpcji azotu w temp. 77 K za pomocą aparatu ASAP 2000.

Aktywacja biowęgla

Aktywację chemiczną biowęgla przeprowadzono zgodnie z przedstawioną procedurą. Ucierano w morderzu 2 cz. mas. biowęgla z 1 cz. mas. aktywatora i 1 cz. mas. wody. Uzyskaną pastę umieszczano w porcelanowym tyglu, zabezpieczano przed dostępem powietrza wełną kwarcową i umieszczano w piecu (Goldbrunn 2000). Po osiągnięciu przez wsad temp. 800°C poddawano go prażeniu przez 10 min. Po tym czasie próbkę chłodzono. Po ochłodzeniu próbkę płukano wodą i dodatkowo poddawano gotowaniu pod chłodnicą zwrotną. Po osiągnięciu odczynu przesączu bliskiego obojętnemu (co kontrolowano za pomocą papierka wskaźnikowego) osad odsączano i suszono

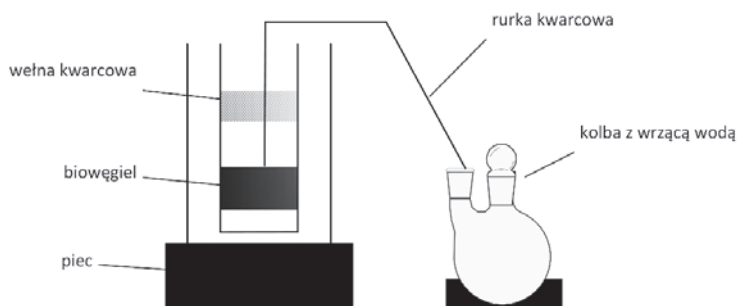


Fig. 1. Schematic of the apparatus for steam activation

Rys. 1. Schemat aparatury do przeprowadzenia aktywacji parowej

przez 24 h w temp. 105°C. Aktywację parową przeprowadzono przez przedmuchiwanie parą wodną umieszczonego w piecu biowęgla, zgodnie ze schematem przedstawionym na rys. 1. Próbkę aktywowaną metodą parową nie była przepłukiwana wodą. Tak przygotowany materiał poddano badaniom adsorpcji MB.

Adsorpcja MB

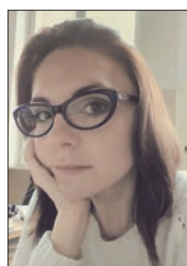
Pomiary adsorpcji przeprowadzono metodą okresową. Do kolby stożkowej o pojemności 500 mL wlewano 495 mL wody destylowanej, 5 mL roztworu bazowego MB o stężeniu 1000 mg/dm³. Do kolby wsypywano 100 mg materiału węglowego. Kolbę umieszczano na mieszadło magnetycznym. Po 24 h, gdy ustaliła się równowaga adsorpcji, badano stężenie MB za pomocą spektrofotometru UV-Vis (Spectroquant Pharo 300) przy długości fali $\lambda = 664$ nm. Następnie dodawano kolejną porcję (5 mL) roztworu bazowego MB. Procedurę powtarzano 5 razy.

Wyniki badań i ich omówienie

Na rys. 2 przedstawiono termogram próbki biowęgla. Na podstawie przebiegu krzywej termogravimetrycznej określono zawartość wilgoci i popiołu, które zestawiono w tabeli 1. Analiza elementarna wykazała, że surowiec ten nie zawierał siarki i azotu na poziomie oznaczalności.

Na rys. 3 przedstawiono uzyskane izotermy adsorpcji. Stwierdzono, że w każdym przypadku przebieg izotermy adsorpcji dobrze opisywał model adsorpcji Langmuira. Linie na rysunkach odpowiadają wartościom obliczonym z równania Langmuira (1):

$$a = a_m \frac{b \cdot C}{1 + b \cdot C} \quad (1)$$



Dr inż. Marlena MUSIK (ORCID: 0000-0001-5521-2893) w roku 2009 ukończyła studia na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie. W 2019 r. uzyskała stopień doktora nauk technicznych w dyscyplinie technologia chemiczna. Obecnie jest adiunktem w Katedrze Technologii Chemicznej Organicznej i Materiałów Polimerowych. Specjalność – technologia chemiczna organiczna.



Dr inż. Edyta KUCHARSKA (ORCID: 0000-0002-6380-5848) w roku 2010 ukończyła jednolite studia magisterskie na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie, a w 2016 r. uzyskała stopień doktora nauk technicznych na tym samym wydziale. Obecnie jest adiunktem w Katedrze Technologii Chemicznej Organicznej i Materiałów Polimerowych ZUT. Specjalność – technologia chemiczna organiczna.

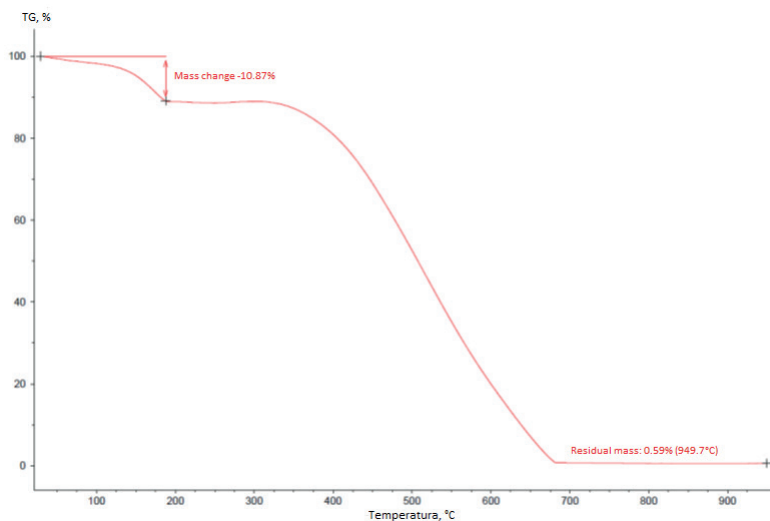


Fig. 2. Thermogravimetric curve of biocarbon sample

Rys. 2. Krzywa termogravimetryczna próbki biowęgla

w którym a_m oznacza pojemność monowarstwy modelu Langmuira, mg/g, b stałą równania Langmuira (stała równowagi procesu adsorpcji), dm^3/mg , a C stężenie równowagowe, mg/dm^3 .

W tabeli 2 zestawiono wartości parametrów równania Langmuira. Na podstawie pojemności monowarstwy a_m równania Langmuira określono maksymalną powierzchnię zajmowaną przez zaadsorbowany MB (S_{MB}), opisaną zależnością (2):

$$S_{MB} = \frac{a_m \cdot N \cdot \sigma}{M_{MB}} \quad (2)$$

w której N oznacza liczbę Avogadro, a σ powierzchnię siadania cząsteczki MB, m^2 . Przyjęto, że wartość σ wynosi $1,97 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2$ ($1,97 \text{ nm}^2$)⁸.

Wartości powierzchni właściwej określonej metodą BET oraz wyznaczonej z równania Langmuira dla wartości a_m zestawiono w tabeli 3 oraz przedstawiono ich porównanie na rys. 4. Wartość stopnia pokrycia SP zdefiniowano jako stosunek powierzchni zajętej przez cząsteczki MB do powierzchni BET.

Na podstawie wartości stopnia pokrycia SP stwierdzono, że wartości powierzchni właściwej uzyskane na podstawie adsorpcji MB są zbliżone z wartościami uzyskanymi w pomiarach BET. Jeżeli przyjąć wartość SP jako miarę odchylenia, to widać, że wyraźna różnica występuje w przy-

padku próbki biowęgla, która charakteryzowała się niewielkim rozwinięciem powierzchni. Ta rozbieżność mogła wynikać z wpływu błędów pomiaru stężenia równowagowego przy jego nieznaczących zmianach. W przypadku węgla aktywnych o bardziej rozwiniętej powierzchni maksymalna różnica wynosiła 13%.

Na rys. 5 przedstawiono zależność stałej równowagi adsorpcji wg modelu Langmuira od zawartości tlenu w uzyskanych węglach aktywnych. Stwierdzono, że wartość stałej równowagi modelu Langmuira maleje odwrotnie wykładniczo wraz z zawartością tlenu, co jest uwidocznione liniową zależnością logarytmu wartości stałej równowagi od zawartości tlenu. Ta zależność może być opisana równaniem (3):

$$b = 1,66 \cdot \exp(-0,11 \cdot U_o) \quad (3)$$

w którym U_o oznacza zawartość tlenu, % mas.

Przyjmuje się, że tlenowe grupy powierzchniowe powodują zwiększenie hydrofilowości hydrofobowej grafitowej powierzchni węgla aktywnych. Zwiększona hydrofilowość może powodować zwiększenie konkurencji między cząsteczkami wody i BM o powierzchnię adsorpcyjną węgla aktywnego. Efekt ten przesunął równowagę adsorpcji w stronę roztworu. Zastosowanie takich czynników aktywujących, jak wodorotlenki potasu i sodu powoduje szeroko przedstawiane w literaturze rozwinięcie powierzchni. Dodatkowo wyniki analizy zawartości tlenu wskazują na zwiększenie stopnia grafityzacji, co powoduje zwiększenie charakteru hydrofobowego powierzchni oraz wpływa na silniejsze oddziaływanie z hydrofobowymi fragmentami cząsteczek organicznych. Wynikiem tego było przesunięcie równowagi adsorbentu w stronę powierzchni adsorpcyjnej,

Table 1. Properties of obtained biocarbon

Tabela 1. Właściwości otrzymanego biowęgla

Zawartość, % mas.				
pierwiastki			wilgoć	popiół
C	H	O	11	0,6
77	2	21		

Table 2. Values of the constants of the Langmuir adsorption equilibrium equation for individual active carbons

Tabela 2. Wartości stałych równania równowagi adsorpcji Langmuira dla poszczególnych węgla aktywnych

Aktywator	Stałe równania Langmuira	
	a_m , mg/g	b , dm^3/mg
BA*	5	0,16
ZnCl ₂	45	0,68
H ₃ PO ₄	120	0,14
CaCO ₃	135	0,13
Ca(OH) ₂	160	0,95
Na ₂ CO ₃	195	0,82
NaHCO ₃	285	1,04
NaOH	310	1,26
KOH	360	1,59
Para wodna	260	0,19

*BA – bez aktywacji



Dr hab. inż. Robert PEŁECH, prof. ZUT (ORCID: 0000-0002-8461-7707), w roku 1999 ukończył studia na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Szczecińskiej (obecnie ZUT w Szczecinie). Pracuje w Katedrze Technologii Chemicznej Organicznej i Materiałów Polimerowych na tym samym wydziale. Jest opiekunem Laboratorium Utylizacji Odpadów oraz Doktoranckiego Koła Naukowego „Zielona Chemia”. Specjalność – technologia chemiczna organiczna.

* Adres do korespondencji:

Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Materiałów Polimerowych, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, al. Piastów 17, 70-310 Szczecin, tel.: (91) 449-41-48, e-mail: robert.pelech@zut.edu.pl

Table 3. Comparison of specific surface area values determined by BET method and by MB adsorption

Tabela 3. Porównanie wartości powierzchni właściwej określonych metodą BET oraz na podstawie adsorpcji MB

Aktywator	BA	ZnCl ₂	H ₃ PO ₄	CaCO ₃	Ca(OH) ₂	Na ₂ CO ₃	NaHCO ₃	NaOH	KOH	Para wodna
BET, m ² /g	19	167	445	501	593	723	1057	1150	1335	964
Adsorpcja MB, m ² /g	25	180	500	550	600	690	950	1200	1300	850
SP	0,74	0,93	0,89	0,91	0,99	1,05	1,11	0,96	1,03	1,13

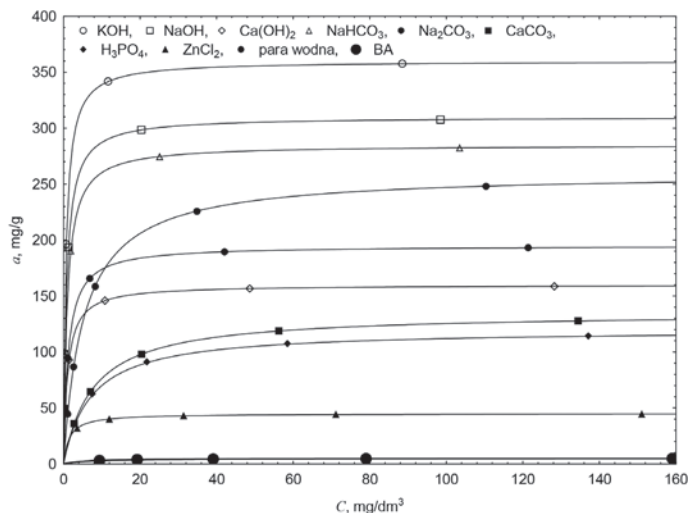


Fig. 3. Methylene blue adsorption isotherms on activated biocarbon

Rys. 3. Izotermy adsorpcji błękitu metylenowego na aktywowanym biowęglu

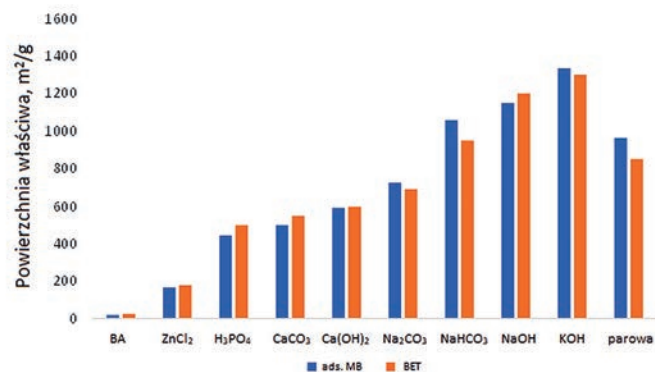


Fig. 4. Comparison of specific surface area determined by MB and BET adsorption methods

Rys. 4. Porównanie powierzchni właściwej wyznaczonej metodą adsorpcji MB i BET

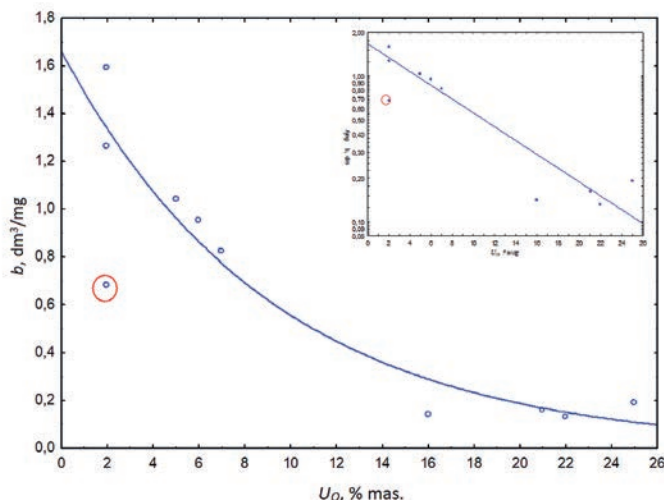


Fig. 5. Dependence of the equilibrium constant of the Langmuir model on the oxygen content of activated carbons

Rys. 5. Zależność stałej równowagi modelu Langmuira od zawartości tlenu w węglach aktywnych

co przejawia się większą wartością stałej równowagi modelu Langmuira.

Od określonego trendu wyraźnie odbiegają wartości dla biowęglu aktywowanego chlorkiem cynku (rys. 5, czerwony znacznik). Chlorek cynku najslabiej rozwinął powierzchnię, jednocześnie wyraźnie obniżając zawartość tlenu (zwiększył stopień grafytyzacji). Jednak wartość stałej równowagi modelu Langmuira jest wyraźnie mniejsza i nie koreluje z resztą próbek. Efekt ten może być związany z włączeniem atomów chloru, jednak jego potwierdzenie wymaga dodatkowych badań. Istnieją jednak badania, które wskazują na zwiększenie hydrofilowości powierzchni materiałów węglowych po wprowadzeniu chloru^{9, 10}.

Podsumowanie

Przeprowadzone badania wskazują, że aktywacja biowęglu, zarówno metodą chemiczną, jak i fizyczną, znacząco wpływa na rozwinięcie jego powierzchni właściwej. Spośród zastosowanych sposobów aktywacji największy wzrost powierzchni właściwej w porównaniu z materiałem wyjściowym otrzymano dzięki zastosowaniu wodorotlenków sodu i potasu jako czynników aktywujących. Dane eksperymentalne dotyczące adsorpcji błękitu metylenowego na otrzymanych adsorbentach wykazują wysoki stopień korelacji z modelem równowagi adsorpcji Langmuira. Dodatkowo stwierdzono, że na wartość stałej równowagi w modelu Langmuira ma wpływ zawartość tlenu w węglu aktywnym.

Otrzymano: 04-03-2023

LITERATURA

- [1] G.J.F. Cruz, L. Kuboňová, D.Y. Aguirre, L. Matějová, P. Peikertová, I. Tropopová, E. Cegmed, A. Wach, P. Kustrowski, M.M. Gomez, L. Obalová, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2017, **5**, nr 3, 2368, <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b02703>.
- [2] D. Karthik, V. Baheti, J. Militky, M.S. Naeem, V. Tunakova, A. Ali, *Materials* 2021, **14**, nr 21, <https://doi.org/10.3390/ma14216433>.
- [3] J. Choma, K. Jedynak, D. Jamiola, M. Jaroniec, *Ochr. Środ.* 2012, **34**, nr 2, 3.
- [4] J. Choma, M. Kloske, *Ochr. Środ.* 1999, **21**, nr 2, 3.
- [5] S.Z. Naji, C.T. Tye, *Energy Convers. Manag.* X 2022, **13**, 100152, <https://doi.org/10.1016/j.ecmx.2021.100152>.
- [6] A.H. Wazir, I. ul Haq, A. Manan, A. Khan, *Int. J. Coal Prep. Util.* 2022, **42**, nr 5, 1477, <https://doi.org/10.1080/19392699.2020.1727896>.
- [7] K. MacDermid-Watts, R. Pradhan, A. Dutta, *Waste Biomass Valorization* 2021, **12**, nr 5, 2171, <https://doi.org/10.1007/s12649-020-01134-x>.
- [8] D. Graham, *J. Phys. Chem.* 1955, **59**, nr 9, 896, <https://doi.org/10.1021/j150531a022>.
- [9] I. Pelech, U. Narkiewicz, D. Moszyński, R. Pelech, *J. Mater. Res.* 2012, **27**, nr 18, 2368, <https://doi.org/10.1557/jmr.2012.243>.
- [10] I. Pelech, R. Pelech, U. Narkiewicz, D. Moszyński, A. Jędrzejewska, B. Witkowski, *J. Nanomater.* 2013, 836281, <https://doi.org/10.1155/2013/836281>.