

УДК 544.723 + 539.217.1 + 66.092-977

¹Янкович В.М., спеціаліст, начальник відділу розвитку; ²Король Н.І., к.х.н., доц.;
²Сливка М.В., д.х.н., проф.

ОДЕРЖАННЯ ТА АДСОРБЦІЙНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ БІОКАРБОНОВИХ МАТЕРІАЛІВ З ГОСПОДАРСЬКИХ ВІДХОДІВ

¹ ТОВ «Перечинський лісохімічний комбінат», 89200.

м. Перечин, вул. Ужанська, 25

² ДВНЗ «Ужгородський національний університет», 88000.

м. Ужгород, вул. Фединця, 53

e-mail: nataliya.korol@uzhnu.edu.ua

Метою цього дослідження є розробка нових карбонових матеріалів на основі сільськогосподарських відходів і детальне вивчення їх фізико-хімічних властивостей, що дозволяє оцінити потенційні напрями використання цих матеріалів у промисловості та екологічних технологіях. У межах роботи було обрано чотири види відходів, зокрема деревну тирсу, яблучну макуху, а також лушпиння пшениці та кукурудзи, що широко доступні та мало використовуються як сировина для створення адсорбентів. Відібрані матеріали піддавалися процесу піролізу при температурі 500°C протягом однієї години, що дозволяє ефективно зберегти пористу структуру матеріалу і покращити його адсорбційні властивості.

Отримані зразки біокарбонових матеріалів було проаналізовано за допомогою азотної порозиметрії, яка дозволила визначити їх адсорбційний потенціал, пористість та загальну площу поверхні. Результати дослідження показали значну різницю в адсорбційній здатності зразків, залежно від типу вихідної сировини. Найвищу адсорбційну активність продемонстрував зразок на основі кукурудзяного лушпиння, що свідчить про його перспективність для очищення води від різних видів забруднень, зокрема органічних та неорганічних сполук, важких металів та інших токсичних речовин.

Крім того, було проведено додатковий аналіз зразків з метою оцінки їх потенціалу в інших галузях. Зокрема, виявлена пористість та площа поверхні матеріалів дозволяють розглядати їх як перспективні компоненти для фільтраційних систем, каталізаторів у хімічних реакціях, матеріалів для зберігання енергії, а також засобів для екологічного захисту та відновлення навколишнього середовища. Результати дослідження підтверджують, що використання аграрних відходів для створення функціональних карбонових матеріалів є не лише економічно вигідним, але й екологічно доцільним підходом, що сприяє зменшенню обсягу відходів та створенню нових можливостей для сталого розвитку.

Ключові слова: біокарбон; відходи; вуглецеві адсорбенти; зелені технології.

Забезпечення сталого розвитку вимагає зменшення залежності від невідновлюваних ресурсів та ефективного використання відходів. У цьому контексті карбонові матеріали, отримані з відходів, стають важливим напрямом досліджень та розробок завдяки своїй екологічній та економічній привабливості. Відходи різного походження, включаючи сільськогосподарські залишки, біомасу, пластикові та інші промислові відходи, містять значну кількість вуглецю, який може бути перероблений у високоцінні

карбонові матеріали. Ці матеріали мають широкий спектр застосувань у сфері очищення води, каталізу, зберігання енергії та створення композитів [1-5].

Карбонові матеріали, такі як активоване вугілля, карбонові нанотрубки та графеноподібні структури, демонструють унікальні фізико-хімічні властивості, включаючи високу площу поверхні, механічну міцність, термостійкість та електропровідність [6-9]. Використання відходів для їх виготовлення не тільки знижує

собівартість матеріалів, а й мінімізує екологічне навантаження, що виникає під час утилізації відходів [10].

Сучасні дослідження зосереджені на розробці методів одержання карбонових матеріалів з відходів, зокрема шляхом термічної [11, 12] та хімічної обробки [13], активації [14-16] та карбонізації [17, 18]. Серед важливих аспектів дослідження – вивчення структури та властивостей отриманих матеріалів, а також аналіз їх ефективності в конкретних застосуваннях. Проте, виклики пов'язані з оптимізацією процесів обробки та забезпеченням стабільності кінцевих продуктів.

Метою даної роботи є одержання нових карбонових матеріалів із господарських відходів, вивчення їхніх фізико-хімічних показників та визначення можливих галузей застосування отриманих матеріалів.

Для отримання біокарбонових матеріалів нами було підготовано 4 типи відходів: деревну тирсу, яблучну макуху, пшеничне лушпиння та кукурудзяне лушпиння, які піддавали піролізу. Одержані цільові продукти аналізували на порозиметрі з метою дослідження параметрів поверхні.

Так, на Рис. 1 зображено дані для ізотерм адсорбції різних біокарбонових матеріалів, отриманих з біомаси. Значення адсорбованого азоту для тирси поступово зростають, починаючи з $0,06459 \text{ см}^3/\text{г}$ і досягаючи піку у розмірі $50,70944 \text{ см}^3/\text{г}$ по мірі підвищення тиску. Яблучна макуха демонструє подібну тенденцію, починаючи з низького значення адсорбованого азоту, що становить $0,25883 \text{ см}^3/\text{г}$ і підвищуючись до $20,85546 \text{ см}^3/\text{г}$. Значення адсорбції для пшеничного лушпиння починаються від $0,92491 \text{ см}^3/\text{г}$ і досягає $41,43691 \text{ см}^3/\text{г}$. Однак кукурудзяне лушпиння має найвище значення адсорбції, з початковими показниками від $68,89512 \text{ см}^3/\text{г}$ до $125,70792 \text{ см}^3/\text{г}$, що вказує на його сильні адсорбуючі властивості матеріалу, особливо при вищих концентраціях адсорбату.

Загалом дані свідчать про те, що всі чотири біовуглецеві матеріали з біомаси демонструють багатообіцяючий адсорбційний потенціал, причому кукурудзяне лушпиння володіє найкращими адсорбційними властивостями.

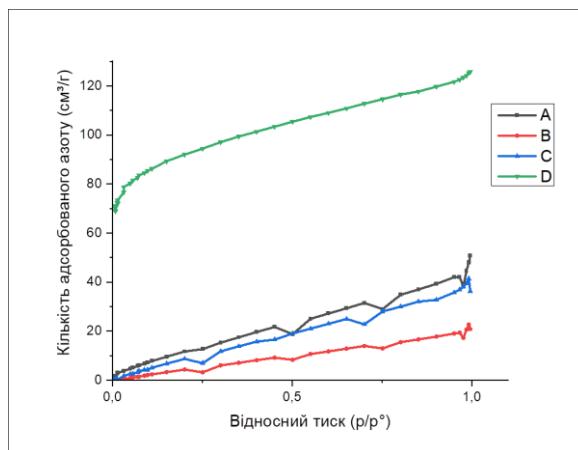


Рис. 1. Ізотерма адсорбції азоту для біокарбонових матеріалів виготовлених із: деревної тирси (А), яблучної макухи (В), пшеничного лушпиння (С), кукурудзяного лушпиння (D).

На Рис. 2 наведено дані стосовно кумулятивного об'єму пор для отриманих чотирьох типів вуглецевих матеріалів із біомаси. Кукурудзяне лушпиння демонструє найвищий сукупний об'єм пор, особливо при менших розмірах частинок, що свідчить про високу адсорбційну здатність.

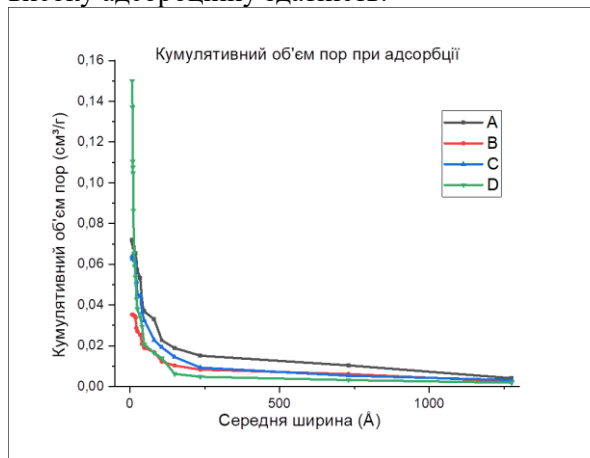


Рис. 2. Кумулятивний об'єм пор для біокарбонових матеріалів виготовлених із: деревної тирси (А), яблучної макухи (В), пшеничного лушпиння (С), кукурудзяного лушпиння (D).

Пшеничне лушпиння та тирса демонструють помірне збільшення сукупного об'єму пор із зменшенням розміру частинок, що вказує на гідний адсорбційний потенціал. Яблучна макуха має відносно низький і стабільний сукупний об'єм пор, що свідчить про те, що вони можуть бути менш

ефективними як адсорбенти порівняно з іншими матеріалами.

Повні дані щодо площі поверхні, об'єму та розміру пор зведені у Таблиці 1.

Так, на основі отриманих параметрів поверхні, об'єму пор та розмірів пор для матеріалів — яблучної макухи, пшеничного лушпиння, деревної тирси та кукурудзяного лушпиння, можна визначити потенційні сфери застосування кожного матеріалу залежно від їхніх фізико-хімічних характеристик.

До прикладу площа поверхні для біокарбону з яблучної макухи становить 10,4648 м²/г, а ВЕТ-площа — 18,4878 м²/г. Це відносно низькі значення в порівнянні з іншими матеріалами, що свідчить про меншу доступність поверхні для адсорбції. При цьому об'єм пор рівний 0,0004 см³/г, при ширині 38,222 Å, що відповідає макропористій структурі. Завдяки низькій пористості та помірним значенням площі

поверхні, даний зразок може бути корисним для застосувань, де потрібно зберігати або поступово вивільняти активні речовини, наприклад, у харчовій промисловості для кормів, як наповнювач у виробництві добрив або у формуванні біопластику.

Зразок із пшеничного лушпиння володіє площею поверхні, що становить 22,6922 м²/г, а ВЕТ-площа — 35,7386 м²/г. Це помірні показники площі поверхні, що вказує на достатню ємність для адсорбції із об'ємом пор 0,001431 см³/г та їх шириною 34,397 Å, що також свідчить про макропористість, як і для зразку виготовленого із яблучної макухи. Даний біоматеріал, з огляду на свої адсорбційні властивості, може бути ефективним у фільтраційних системах для очищення води від важких металів та органічних забруднювачів. Його також можна застосувати у виробництві біокомпозитів, що використовуються як утеплювачі або звукопоглиначі.

Таблиця 1. Результати вимірювань площі поверхні, об'єму пор та розмір пор для зразків карбонових матеріалів

Параметр \ Вихідний матеріал	Яблучна макуха	Пшеничне лушпиння	Деревна тирса	Кукурудзяне лушпиння
Площа поверхні однієї точки (м ² /г)	10,4648	22,6922	41,3135	307,8550
Площа поверхні ВЕТ (м ² /г)	18,4878	35,7386	54,8953	306,0201
Площа зовнішньої поверхні (м ² /г)	34,1943	71,7317	70,0640	77,3524
Сумарна площа поверхні адсорбції ВІН (м ² /г)	36,9153	74,4714	75,1427	315,3317
Одноточковий адсорбційний об'єм пор (см ³ /г)	0,000400	0,001431	0,003589	0,0112631
t-діаграма об'єму мікропор (см ³ /г)	0,007430	0,017282	-0,010902	0,112292
Сукупний об'єм пор адсорбції ВІН (см ³ /г)	0,035274	0,064039	0,071917	0,150002
ВІН Середня адсорбційна ширина пор (Å)	38,222	34,397	38,283	19,028
Об'єм у порах < 15,59 Å (см ³ /г)	0,00000	0,00000	13,80	0,09432
Загальний об'єм у порах ≤ 448,83 Å (см ³ /г)	0,03024	0,05820	448,83	0,17537
Загальна площа пор ≥ 15,59 Å (м ² /г)	18,306	36,082	13,80	89,037
Максимальний об'єм пор (см ³ /г)	0,005078	0,010409	0,014804	0,138120
Середня ширина пор (Å)	12,129	11,671	10,659	6,997
Вихід, %	19,3	23,7	27,1	25,3

Біовугілля із деревної тирси, згідно з результатами має площу поверхні 41,3135 м²/г, з об'ємом пор 0,003589 см³/г та їхньою середньою шириною 38,283 Å. Ці показники свідчать про високу площу поверхні, придатну для адсорбційних процесів, а також

вказують на макропористу структуру. Завдяки високій площі поверхні, цей матеріал є придатним для використання у фільтрах для води та повітря. Він також може служити основою для виробництва активованого вугілля, застосовуваного у очищенні повітря

та води та у сільському господарстві як ґрунтовий кондиціонер для збереження вологи.

Зразок із кукурудзяного лушпиння показав найкращі результати із площею поверхні, що становить 307,8550 м²/г і є найбільшим показником серед представлених матеріалів і вказує на високий адсорбційний потенціал. Об'єм пор рівний 0,112631 см³/г, а середній розмір пор — 19,028 Å, що вказує на мезопористість. Висока площа поверхні та об'єм пор кукурудзяного лушпиння роблять його перспективним матеріалом для використання в адсорбційних технологіях, таких як очищення води від органічних та неорганічних забруднювачів, виробництво активованого вугілля, а також у фармацевтичній та харчовій промисловості для вивільнення діючих речовин.

Експериментальна частина

Сільськогосподарські відходи сушили до постійної маси у сушильній шафі при 105°C після чого піддавали піролізу. Процес піролізу проводили під вакуумом при температурному режимі від 20°C до 500°C із швидкістю нагрівання 4°C/хв у печі Carbolite GERO TS1. При 500°C пробу витримували протягом 1 години. Отримані в результаті карбонові матеріали просіювали на ситі з діаметром комірок 0,16 мм, проводили дегазацію азотом при 300°C протягом 1 години на системі дегазації Micrometritics FlowPrep 060 та піддавали аналізу на порозиметрі Micrometritics Gemini VII відповідно до робочої інструкції приладу [19].

Висновки

Таким чином, залежно від площі поверхні, об'єму та розмірів пор, кожен із матеріалів може бути застосований у різних галузях. Кукурудзяне лушпиння є найбільш придатним для використання у високоефективних фільтраційних та адсорбційних системах завдяки своїм високим пористим показникам, тоді як деревна тирса та пшеничне лушпиння мають добрий потенціал для адсорбційних процесів середньої інтенсивності. Яблучна макуха може бути ефективною для менш вимогливих до адсорбційних характеристик задач, наприклад, як біорозкладний наповнювач у різних промислових сферах.

Список використаних джерел

1. Zhou X.L., Zhang H., Shao L.M. Preparation and application of hierarchical porous carbon materials from waste and biomass: A review. *Waste Biomass Valor.* 2021, 12, 1699–1724. Doi: 10.1007/s12649-020-01109-y.
2. Ma Q., Yu Y., Sindoro M., Fane A.J., Wang R., Zhang, H. Carbon-based functional materials derived from waste for water remediation and energy storage. *Adv. Mater.* 2017, 29, 1605361. Doi: 10.1002/adma.201605361.
3. Dias J.M., Alvim-Ferraz M.C.M., Almeida M.F., Rivera-Utrilla J., Polo M.S. Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review. *J. Env. Manag.* 2007, 85, 833–846. Doi: 10.1016/j.jenvman.2007.07.031.
4. Soffian M.S., Halim F.Z.A., Aziz F., Rahman M.A., Amin, M.A.M., Chee, D.N.A. Carbon-based material derived from biomass waste for wastewater treatment. *Env. Adv.* 2022, 9, 100259. Doi: 10.1016/j.envadv.2022.100259.
5. Yuan X., Dissanayake P.D., Gao B., Liu W.J., Lee K.B., Ok Y.S. Review on upgrading organic waste to value-added carbon materials for energy and environmental applications. *J. Env. Manag.* 2021, 296, Doi: 10.1016/j.jenvman.2021.113128.
6. Dresselhaus M.S., Avouris P. Introduction to carbon materials research. In: Dresselhaus, M.S., Dresselhaus, G., Avouris, P. (eds) *Carbon Nanotubes. Topics in Applied Physics*, 2021, 80. Springer, Berlin, Heidelberg. Doi: 10.1007/3-540-39947-X_1.
7. Radovic L.R., Rodriguez-Reinoso F. Carbon materials in catalysis. 1st Edition, 1997, CRC Press, 116 pages. ISBN9780429182686
8. Lee J., Kim J., Hyeon T. Recent progress in the synthesis of porous carbon materials. *Adv. Mater.* 2006, 18, 2073–2094. Doi: 10.1002/adma.200501576
9. Chung D.D.L. Electrical applications of carbon materials. *Journal of Materials Science* 2004, 39, 2645–2661. Doi: 10.1023/B:JMSS.0000021439.18202.ea.
10. Titirici M.M., White R.J., Brun N., Budarin V.L., Su D.S., del Monte F., Clark J.H., MacLachlan M.J. Sustainable carbon materials. *Chem. Soc. Rev.* 2015, 44, 250–290. Doi: 10.1039/C4CS00232F.
11. Menéndez J.A., Arenillas A., Fidalgo B., Fernández Y., Zubizarreta L., Calvo E.G., Bermúdez J.M. Microwave heating processes involving carbon materials. *Fuel Proc. Tech.* 2010, 91, 1–8. Doi: 10.1016/j.fuproc.2009.08.021.
12. Devi M., Rawat S., Sharma S. A comprehensive review of the pyrolysis process: from carbon nanomaterial synthesis to waste treatment. *Oxford Open Materials Science* 2021, 1, itab014. Doi: 10.1093/oxfmat/itab014.
13. Dong P., Maneerung T., Ng W.C., Zhen X., Dai Y., Tong Y.W., Ting Y.P., Koh C.N., Wang C.H.,

Neoh K.G. Chemically treated carbon black waste and its potential applications. *J. Haz. Mat.* 2017, 321, 62–72. Doi: 10.1016/j.jhazmat.2016.08.065.

14. Wong S., Ngadi N., Inuwa I.M., Hassan O. Recent advances in applications of activated carbon from biowaste for wastewater treatment: A short review. *J. Clean. Prod.* 2018, 175, 361–375. Doi: 10.1016/j.jclepro.2017.12.059.

15. Jjagwe J., Olupot P.W., Menya E., Kalibbala H.M. Synthesis and application of granular activated carbon from biomass waste materials for water treatment: A review. *J. Biores. Bioprod.* 2021, 6, 292–322. Doi: 10.1016/j.jobab.2021.03.003.

16. Nagano S., Tamon H., Adzumi T., Nakagawa K., Suzuki T. Activated carbon from municipal waste.

Carbon 2000, 38, 915–920. Doi: 10.1016/S0008-6223(99)00208-0.

17. Gong J., Chen X., Tang T. Recent progress in controlled carbonization of (waste) polymers. *Prog. Polym. Sci.* 2019, 94, 1–32. Doi: 10.1016/j.progpolymsci.2019.04.001.

18. Chen S., Liu Z., Jiang S., Hou H. Carbonization: A feasible route for reutilization of plastic wastes. *Sci. Tot. Env.* 2020, 710, 136250. Doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.136250.

19. https://www.micromeritics.com/Repository/Files/Gemini_VII_Operator_Manual_Rev_G_Aug_2019.pdf

Стаття надійшла до редакції: 30.10.2024

RECEIVING AND ADSORPTION CHARACTERISTICS OF BIOCARBON MATERIALS FROM HOUSEHOLD WASTE

¹Yankovych V., ²Korol N., ²Slivka M.

¹ LLC “Perechin Timber-Chemical Plant”, Uzhanska St., 25, 89200 Perechin, Ukraine

² Uzhhorod National University, Pidhirna St., 46, 88000 Uzhhorod, Ukraine
e-mail: nataliya.korol@uzhnu.edu.ua

The aim of this research is the development of new carbon materials based on agricultural waste and a detailed study of their physicochemical properties, which allows to evaluate the potential directions of use of these materials in industry and environmental technologies. Within the framework of the work, four types of waste were chosen, in particular, wood sawdust, apple cake, as well as wheat and corn husks, which are widely available and rarely used as raw materials for creating adsorbents. The selected materials were subjected to the process of pyrolysis at a temperature of 500°C for one hour, which effectively preserves the porous structure of the material and improves its adsorption properties.

The obtained samples of biocarbon materials were analyzed using nitrogen porosimetry, which made it possible to determine their adsorption potential, porosity, and total surface area. The results of the study showed a significant difference in the adsorption capacity of the samples, depending on the type of raw material. The sample based on corn husk demonstrated the highest adsorption activity, which indicates its potential for water purification from various types of pollution, including organic and inorganic compounds, heavy metals and other toxic substances.

In addition, an additional analysis of the samples was carried out in order to assess their potential in other industries. In particular, the revealed porosity and surface area of the materials allow us to consider them as promising components for filtration systems, catalysts in chemical reactions, materials for energy storage, as well as means for environmental protection and environmental restoration. The results of the study confirm that the use of agricultural waste for the creation of functional carbon materials is not only economically beneficial, but also an ecologically appropriate approach, which contributes to reducing the amount of waste and creating new opportunities for sustainable development.

Keywords: biocarbon; waste; carbon adsorbents; green technologies..

References

1. Zhou X.L., Zhang H., Shao L.M. Preparation and application of hierarchical porous carbon materials from waste and biomass: A review. *Waste Biomass Valor.* 2021, 12, 1699–1724. Doi: 10.1007/s12649-020-01109-y.
2. Ma Q., Yu Y., Sindoro M., Fane A.J., Wang R., Zhang, H. Carbon-based functional materials derived from waste for water remediation and energy storage. *Adv. Mater.* 2017, 29, 1605361. Doi: 10.1002/adma.201605361.
3. Dias J.M., Alvim-Ferraz M.C.M., Almeida M.F., Rivera-Utrilla J., Polo M.S. Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review. *J. Env. Manag.* 2007, 85, 833–846. Doi: 10.1016/j.jenvman.2007.07.031.
4. Soffian M.S., Halim F.Z.A., Aziz F., Rahman M.A., Amin, M.A.M., Chee, D.N.A. Carbon-based material derived from biomass waste for wastewater treatment. *Env. Adv.* 2022, 9, 100259. Doi: 10.1016/j.envadv.2022.100259.
5. Yuan X., Dissanayake P.D., Gao B., Liu W.J., Lee K.B., Ok Y.S. Review on upgrading organic waste to value-added carbon materials for energy and environmental applications. *J. Env. Manag.* 2021, 296, Doi: 10.1016/j.jenvman.2021.113128.
6. Dresselhaus M.S., Avouris P. Introduction to carbon materials research. In: Dresselhaus, M.S., Dresselhaus, G., Avouris, P. (eds) *Carbon Nanotubes. Topics in Applied Physics*, 2021, 80. Springer, Berlin, Heidelberg. Doi: 10.1007/3-540-39947-X_1.
7. Radovic L.R., Rodriguez-Reinoso F. *Carbon materials in catalysis*. 1st Edition, 1997, CRC Press, 116 pages. ISBN9780429182686
8. Lee J., Kim J., Hyeon T. Recent progress in the synthesis of porous carbon materials. *Adv. Mater.* 2006, 18, 2073–2094. Doi: 10.1002/adma.200501576
9. Chung D.D.L. Electrical applications of carbon materials. *Journal of Materials Science* 2004, 39, 2645–2661. Doi: 10.1023/B:JMASC.0000021439.18202.ea.
10. Titirici M.M., White R.J., Brun N., Budarin V.L., Su D.S., del Monte F., Clark J.H., MacLachlan M.J. Sustainable carbon materials. *Chem. Soc. Rev.* 2015, 44, 250–290. Doi: 10.1039/C4CS00232F.
11. Menéndez J.A., Arenillas A., Fidalgo B., Fernández Y., Zubizarreta L., Calvo E.G., Bermúdez J.M. Microwave heating processes involving carbon materials. *Fuel Proc. Tech.* 2010, 91, 1–8. Doi: 10.1016/j.fuproc.2009.08.021.
12. Devi M., Rawat S., Sharma S. A comprehensive review of the pyrolysis process: from carbon nanomaterial synthesis to waste treatment. *Oxford Open Materials Science* 2021, 1, itab014. Doi: 10.1093/oxfmat/itab014.
13. Dong P., Maneerung T., Ng W.C., Zhen X., Dai Y., Tong Y.W., Ting Y.P., Koh C.N., Wang C.H., Neoh K.G. Chemically treated carbon black waste and its potential applications. *J. Haz. Mat.* 2017, 321, 62–72. Doi: 10.1016/j.jhazmat.2016.08.065.
14. Wong S., Ngadi N., Inuwa I.M., Hassan O. Recent advances in applications of activated carbon from biowaste for wastewater treatment: A short review. *J. Clean. Prod.* 2018, 175, 361–375. Doi: 10.1016/j.jclepro.2017.12.059.
15. Jjagwe J., Olupot P.W., Menya E., Kalibbala H.M. Synthesis and application of granular activated carbon from biomass waste materials for water treatment: A review. *J. Biores. Bioprod.* 2021, 6, 292–322. Doi: 10.1016/j.jobab.2021.03.003.
16. Nagano S., Tamon H., Adzumi T., Nakagawa K., Suzuki T. Activated carbon from municipal waste. *Carbon* 2000, 38, 915–920. Doi: 10.1016/S0008-6223(99)00208-0.
17. Gong J., Chen X., Tang T. Recent progress in controlled carbonization of (waste) polymers. *Prog. Polym. Sci.* 2019, 94, 1–32. Doi: 10.1016/j.progpolymsci.2019.04.001.
18. Chen S., Liu Z., Jiang S., Hou H. Carbonization: A feasible route for reutilization of plastic wastes. *Sci. Tot. Env.* 2020, 710, 136250. Doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.136250.
19. https://www.micromeritics.com/Repository/Files/Gemini_VII_Operator_Manual_Rev_G_Aug_2019.pdf