

Politechnika Częstochowska
Wydział Infrastruktury i Środowiska
Katedra Zaawansowanych Technologii Energetycznych

ROZPRAWA DOKTORSKA

**Efektywne bioadsorbenty do usuwania CO₂ ze spalin
metodą adsorpcyjną VPSA**

Effective bioadsorbents for CO₂ separation from flue gas
by VPSA adsorption method

mgr inż. Marcelina Sołtysik

Promotor: prof. dr hab. inż. Izabela Majchrzak-Kucęba
Promotor pomocniczy: dr hab. inż. Dariusz Wawrzyńczak, prof. PCz

Częstochowa, 2025

Cześć badań została zrealizowana w ramach projektu finansowanego przez
Narodową Agencję Wymiany Akademickiej w ramach grantu
nr PPI/APM/2019/1/00042/U/00001



„CCS-CCU TECHNOLOGY
FOR CARBON FOOTPRINT REDUCTION
USING BIO-ADSORBENTS”

Contract No. PPI/APM/2019/1/00042/U/00001



Pracę tę dedykuję mojej Ś.P. Mamie...

Tato dziękuję Ci za lata poświęceń,
ciężkiej pracy i niesłabnącego wsparcia,
które umożliwiły mi rozwój i edukację.
Twoja determinacja i wiara we mnie są fundamentem,
na którym zbudowałam swoje osiągnięcia.
Dziękuję także moim dzieciom za ich radość,
miłość i nieustającą motywację,
która każdego dnia przypomina mi,
dlaczego warto się starać i dążyć do realizacji marzeń.

Serdeczne podziękowania dla Promotora
Pani profesor Izabeli Majchrzak-Kucęby,
której nieoceniona pomoc,
merytoryczne wsparcie oraz życzliwość,
towarzyszyły mi na każdym etapie pracy nad tą rozprawą.

Szczególne podziękowania kieruję również do Promotora Pomocniczego,
Pana profesora Dariusza Wawrzyńczaka,
którego ogromna pomoc,
zwłaszcza w realizacji badań laboratoryjnych, była nieoceniona.

SPIS TREŚCI

OZNACZENIA.....	8
WPROWADZENIE	9
STRESZCZENIE	12
1. BIOADSORBENTY.....	13
1.1 ŹRÓDŁO SUROWCA.....	13
1.2. WYTWARZANIE BIOADSORBENTÓW	18
1.2.1. Karbonizacja	18
1.2.2. Hydrotermalna karbonizacja (HTC)	19
1.2.3. Aktywacja	19
1.3. ZASTOSOWANIE BIOADSORBENTÓW	28
2.1. EUROPEJSKIE I ŚWIATOWE REGULACJE DOTYCZĄCE EMISJI DITLENKU WĘGLA	29
2.2. PRZEGLĄD METOD WYCHWYTU DITLENKU WĘGLA	32
2.3. ADSORPCJA JAKO METODA WYCHWYTU DITLENKU WĘGLA	34
2.4. ADSORBENTY DITLENKU WĘGLA	38
3. PODSUMOWANIE PRZEGLĄDU LITERATURY.....	42
4. TEZY, CELE I ZAKRES PRACY.....	43
5.1.1. Analizator termogravimetryczny TGA/SDTA 851 ^e	46
5.1.2. Układ TGA-Vacuum	47
5.1.3. Wysokociśnieniowy analizator grawimetryczny IGA	48
5.2. PROCEDURY BADAWCZE.....	50
5.2.1. Wybór bioodpadów do syntezy bioadsorbentów	50
5.2.2. Otrzymywanie bioadsorbentów z bioodpadów	52
5.2.3. Metody charakterystyki bioodpadów, biowęgla i bioadsorbentów	54
5.2.4. Badania izoterm adsorpcji CO ₂ , N ₂ , O ₂ , H ₂ O	56
5.2.5. Termogravimetryczne metody określania pojemności sorpcyjnej oraz oceny stopnia regenerowalności bioadsorbentów.....	56
5.2.6. Symulowany proces V-PSA	57
6. WYNIKI BADAŃ.....	59
6.1 WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE BIOODPADÓW, BIEWĘGLI I BIOADSORBENTÓW ..	59
6.1.1. Skład chemiczny	59
6.1.2. Analiza termogravimetryczna	62
6.1.3. Wydajność procesu otrzymywania bioadsorbentów	73
6.1.4. Analiza skaningowa.....	74
6.1.5. Analiza powierzchni właściwej i wielkości porów	85
6.1.6. Analiza rentgenograficzna	97
6.1.7. Analiza spektroskopowa FTIR	104

6.2.WNIOSKI.....	111
7. WYCHWYT CO₂ METODĄ ADSORPCYJNĄ	114
7.1. WPLYW PROCESU MODYFIKACJI BIOODPADÓW NA ICH POJEMNOŚĆ SORPCYJNĄ WZGLĘDEM CO₂.....	114
7.2. WPLYW STĘŻENIA DITENKU WĘGLA NA POJEMNOŚĆ SORPCYJNĄ BIOADSORBENTÓW.....	122
7.3. WPLYW TEMPERATURY NA POJEMNOŚĆ SORPCYJNĄ BIOADSORBENTÓW WZGLĘDEM CO₂.....	125
7.4. WPLYW CIŚNIENIA DESORPCJI NA POJEMNOŚĆ SORPCYJNĄ BIOADSORBENTÓW WZGLĘDEM CO₂ - SYMULACJA PROCESU WYCHWYTU CO₂ METODĄ ADSORPCYJNĄ VPSA.....	132
7.5. IZOTERMY ADSORPCJI CO₂, N₂, O₂, H₂O.....	140
7.6. WNIOSKI.....	142
8. WNIOSKI KOŃCOWE	143
9. LITERATURA	145
SPIS RYSUNKÓW	157
SPIS TABEL.....	161

OZNACZENIA

Skrót	Znaczenie
MOFs	- struktury metaloorganiczne (z ang. metal-organic frameworks)
VPSA	- próżniowa adsorpcja zmiennociśnieniowa (z ang. Vacuum Pressure Swing Adsorption)
KPGO	- Krajowy Plan Gospodarki Odpadami
HTC	- hydrotermalna karbonizacja (z ang. hydrothermal carbonization)
pH	- ujemny logarytm dziesiętny aktywności jonów wodorowych
Å	- angstrom jednostka długości równa 10 ⁻¹⁰ m
GtC	- Gigatona stężenia ditlenku węgla (jednostka masy 10 ¹² kg)
ppm	- cząsteczek na milion (z ang. parts per milion)
COP21	- Konferencja Narodów Zjednoczonych w sprawie Zmian Klimatu, Paryż 2015
ETS	- Europejski System Handlu Emisjami (z ang. Emissions Trading System)
CCS	- Sekwestracja Ditlenku Węgla (z ang. Carbon Capture and Storage)
COP26	- Konferencja Narodów Zjednoczonych w sprawie zmian klimatu w 2021 r.
CCU	- Wychwyt Ditlenku Węgla i Utylizacja (z ang. Carbon Capture and Utilization)
PSA	- adsorpcja zmiennociśnieniowa (z ang. Pressure Swing Adsorption)
TSA	- adsorpcja zmiennotemperaturowa (z ang. Temperature Swing Adsorption)
PTSA	- adsorpcja zmiennociśnieniowa i zmiennotemperaturowa (z ang. Pressure Temperature Swing Adsorption)
VSA	- adsorpcja zmiennociśnieniowa z zastosowaniem próżni w etapie desorpcji (z ang. Vacuum Swing Adsorption)
DR-VPSA	- próżniowa adsorpcja zmiennociśnieniowa z ponownym wzbogacaniem produktu niskociśnieniowego (z ang. Dual-Reflux Vacuum Pressure Swing Adsorption)
OZE	- Odnawialne Źródła Energii
IUPAC	- Międzynarodowa Unia Chemii Czystej i Stosowanej (z ang. International Union of Pure and Applied Chemistry)
GOZ	- Gospodarka Obiegu Zamkniętego
TG	- Termograwimetr
SEM	- mikroskopia skaningowa (z ang. scanning electron microscope)
XRD	- rentgenowska analiza fazowa

WPROWADZENIE

W obliczu rosnącej produkcji odpadów i konieczności efektywnego zarządzania nimi, waloryzacja bioodpadów zyskuje coraz większe znaczenie jako element gospodarki obiegu zamkniętego [1]. Bioodpady mogą być nie tylko składowane na wysypisku, ale także przekształcane w wartościowe produkty, takie jak kompost, biogaz czy bioadsorbenty, poprzez ich odpowiednią obróbkę [2-5]. W kontekście gospodarki obiegu zamkniętego przetwarzanie bioodpadów przyczynia się do zmniejszenia ich ilości. Badania nad wykorzystaniem powstałych z bioodpadów produktów zyskują coraz większe znaczenie w środowisku naukowym [6-9]. Jednym z takich produktów są bioadsorbenty proponowane do usuwania zanieczyszczeń z gazów odlotowych, w tym usuwania ditlenku węgla ze spalin kotłowych [10-14]. Do syntezy bioadsorbentów proponowane są głównie bioodpady takie jak: łuski ryżowe, skorupy orzecha kokosowego, nasiona daktyli, skórki owoców itp.

Proces wytwarzania bioadsorbentów z bioodpadów obejmuje dwa główne etapy: karbonizację oraz aktywację chemiczną bądź fizyczną, które pozwalają na przekształcenie bioodpadów w materiały o dużej powierzchni właściwej i wysokiej zdolności adsorpcyjnej [15-21].

Produkowane z bioodpadów - bioadsorbenty, wykazują potencjał do zastosowania w wychwycie ditlenku węgla z różnych źródeł emisji [22-24]. Mają one szansę być wykorzystywane w adsorpcyjnych instalacjach wychwytu CO₂ obok powszechnie proponowanych w tym kierunku zeolitów, węgli aktywnych, MOFs i innych.

Wychwyt CO₂ z gazów może być realizowane metodami przed procesem spalania, po procesie spalania i metodą tlenową. Do metod po procesie spalania należą takie metody jak: absorpcja, adsorpcja, separacja membranowa czy kriogeniczna. Najbardziej zaawansowaną metodą do wychwytu CO₂ jest absorpcja w roztworach amin [25-28]. Duży potencjał w tych metodach ma także adsorpcja oparta na stałych adsorbentach ze względu na wysoką efektywność. Wśród technik adsorpcyjnych próżniowa adsorpcja zmiennociśnieniowa (VPSA) uznawana jest za najlepszą, ponieważ łączy wysoką wydajność z niskim zużyciem energii z uwagi na brak konieczności sprężenia dużej ilości gazów do wysokich wartości ciśnień [32-33].

W metodzie VPSA podobnie jak w każdej innej adsorpcyjnej metodzie wychwytu CO₂ niezmiennie istotnym elementem procesu jest dobór adsorbentu. Idealny adsorbent powinien mieć takie cechy jak: niski koszt i dostępność, duża powierzchnia właściwa i dopasowana struktura porowata, wysoka pojemność adsorpcyjna, selektywność wobec CO₂, stabilność chemiczna i termiczna, szybka kinetyka adsorpcji/desorpcji, łatwość regeneracji czy odporność na wilgoć.

Obecnie stosowanymi i proponowanymi w tym celu są zeolity i węgle aktywne. Nadal poszukuje się jednak nowych adsorbentów o wysokiej pojemności sorpcyjnej względem CO₂, korzystny do stosowania w wychwycie CO₂ metodą adsorpcyjną VPSA.

Adsorbentami takimi wydają się być bioadsorbenty pozyskiwane z odpadowej biomasy - bioodpadów.

Kluczowym obszarem badań, celem zastosowania bioadsorbentów w redukcji emisji CO₂, jest w tymże procesie wytwarzania bioadsorbentów. Cenne byłoby także udoskonalenie

parametrów karbonizacji i aktywacji ze względu na strukturę porowatą i zdolności adsorpcyjne, otrzymanego bioadsorbentu. Bioadsorbenty powinien być selektywne oraz odporne mechanicznie i chemicznie, co umożliwi ich zastosowanie w warunkach przemysłowych i instalacjach wychwytu CO₂ metodą adsorpcyjną VPSA.

ABSTRACT

This doctoral dissertation focuses on the possibilities of using bioadsorbents in the processes of carbon dioxide capture and reduction, as an element supporting the circular economy. The research was divided into two main parts: research on the process of producing bioadsorbents from biowaste and analysis of their physicochemical properties and research on sorption/desorption on bioadsorbents and assessment of the possibilities of their use in the VPSA adsorption installation.

The first part of the work included research on the physicochemical properties of selected bio-waste, obtaining biochars from them and analysis of their physicochemical properties. The next stage was the transformation of biochars into bioadsorbents by chemical activation using potassium hydroxide and testing their physicochemical properties, which allowed for the assessment of the potential of these materials for CO₂ capture. Biowaste such as coffee and tea grounds, potato peelings, walnut shells and husks were used to synthesize bioadsorbents. Advanced analytical techniques were used to analyze the physicochemical properties of biowaste, biochars and bioadsorbents, such as elemental analysis of carbon, nitrogen and hydrogen content, thermogravimetric analysis, scanning analysis, specific surface area studies, X-ray and spectroscopic analysis. The results of these studies allowed for a detailed determination of the structure, composition and surface properties of materials at each stage of processing biowaste into bio-adsorbents.

The second part of the work included studies on CO₂ sorption and desorption on the obtained modified bioadsorbents in order to assess their potential for use in the VPSA adsorption installation. Equilibrium sorption studies consisted in assessing the ability of the selected bioadsorbent, characterized by the best physicochemical properties and the highest efficiency initially determined in comparative tests, to adsorb CO₂ under various pressure and temperature conditions. The determined CO₂, N₂, O₂, H₂O sorption isotherms allowed to determine its maximum sorption capacity and ability to work in conditions similar to industrial ones. The influence of CO₂ partial pressure (CO₂ content in exhaust gases) and temperature on the sorption capacity of bioadsorbents in relation to CO₂ was determined. Thermogravimetric methods using a TGA/SDTA 851° thermogravimeter and a TGA-Vacuum system simulating the VPSA process were used to determine the sorption capacity of bioadsorbents in relation to CO₂, their stability, regenerability and cyclic operation. In order to assess the durability and stability of bioadsorbents, tests were carried out in a cyclic sorption/desorption process in the VPSA system in order to check the suitability of bioadsorbents in VPSA adsorption installations for CO₂ removal from exhaust gases.

STRESZCZENIE

Niniejsza rozprawa doktorska koncentruje się na możliwościach wykorzystania bioadsorbentów w procesach wychwytu i redukcji emisji ditlenku węgla, jako elementu wspierającego gospodarkę obiegu zamkniętego. Badania zostały podzielone na dwie zasadnicze części: badania procesu wytwarzania bioadsorbentów z bioodpadów i analiza ich właściwości fizykochemicznych oraz badania sorpcji/desorpcji na bioadsorbentach i ocena możliwości ich wykorzystania w adsorpcyjnej instalacji VPSA.

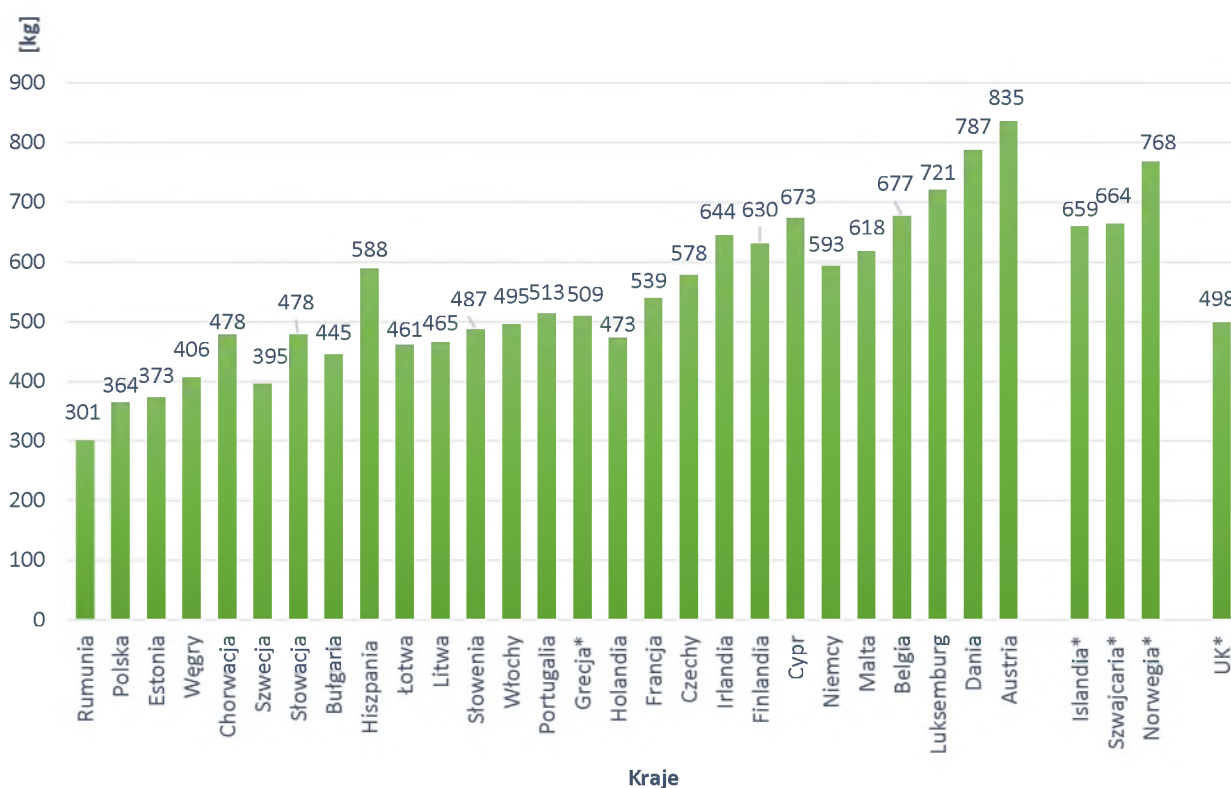
Pierwszą część pracy obejmowały badania właściwości fizykochemicznych wybranych bioodpadów, otrzymania z nich biowęgla oraz analiza ich właściwości fizykochemicznych. Kolejnym etapem było przekształcenie biowęgla w bioadsorbenty poprzez aktywację chemiczną przy pomocy wodorotlenku potasy i zbadanie ich właściwości fizykochemicznych, co pozwoliło na ocenę potencjału tych materiałów do wychwytu CO₂. Do syntezy bioadsorbentów wykorzystano bioodpady takie jak fusy z kawy i z herbaty, obierki z ziemniaka, łupiny i skorupy z orzecha włoskiego. Do analizy właściwości fizykochemicznych bioodpadów, biowęgla i bioadsorbentów wykorzystano zaawansowane techniki analityczne, takie jak analiza elementarna zawartości węgla, azotu i wodoru, analiza termogravimetryczna, analiza skaningowa, badania powierzchni właściwej, analiza rentgenowska oraz spektroskopowa. Wyniki tych badań pozwoliły na szczegółowe określenie struktury, składu oraz właściwości powierzchniowych materiałów na każdym etapie przetwarzania bioodpadów w bioadsorbenty.

Druga część pracy obejmowała badania sorpcji i desorpcji CO₂ na uzyskanych modyfikowanych bioadsorbentach w celu oceny ich potencjału w kierunku zastosowania w adsorpcyjnej instalacji VPSA. Równowagowe badania sorpcyjne polegały na ocenie zdolności wybranego bioadsorbentu, charakteryzującego się najlepszymi właściwościami fizykochemicznymi i najwyższą efektywnością wstępnie określoną w testach porównawczych, do adsorpcji CO₂ w różnych warunkach ciśnieniowych i temperaturowych. Wyznaczone izotermy sorpcji CO₂, N₂, O₂, H₂O pozwoliły na określenie jego maksymalnej pojemności sorpcyjnej oraz zdolności do pracy w warunkach zbliżonych do przemysłowych. Określono wpływ ciśnienia cząstkowego CO₂ (zawartość CO₂ w spalinach) oraz temperatury na pojemność sorpcyjną bioadsorbentów względem CO₂. Do określenia pojemności sorpcyjnej bioadsorbentów względem CO₂, ich stabilności, regenerowalności oraz cykliczności pracy wykorzystano metody termogravimetryczne z użyciem termogravimetru TGA/SDTA 851° oraz układ TGA-Vacuum symulujący proces VPSA. W celu oceny trwałości i stabilności bioadsorbentów przeprowadzono badania w cyklicznym procesie sorpcji/desorpcji w układzie VPSA, celem sprawdzenia przydatności bioadsorbentów w adsorpcyjnych instalacjach VPSA do usuwania CO₂ ze spalin.

1. BIOADSORBENTY

1.1 ŹRÓDŁO SUROWCA

Ilość wytwarzanych odpadów komunalnych na świecie stale rośnie, co stanowi istotne wyzwanie o charakterze globalnym. Problem ten jest także dostrzegany w naszym kraju. W 2022 roku w Polsce wytworzono 364 kg odpadów komunalnych na jednego mieszkańca. Dla porównania, średnia ilość odpadów komunalnych w krajach Unii Europejskiej wynosiła 513 kg na jednego mieszkańca (zgodnie z danymi Eurostatu za 2022 rok). Najwięcej odpadów komunalnych w Europie, bo aż 835 kg na mieszkańca wytworzono w Austrii, a najmniej w Rumunii, 301 kg na jednego mieszkańca. Szczegółowe zestawienie ilości odpadów komunalnych przypadających na jednego mieszkańca w krajach członkowskich UE w 2022 roku przedstawione zostało na rysunku 1 [34].



Rysunek 1. Odpady komunalne wytworzone w krajach UE w kg na 1 mieszkańca w 2022 r.
* kraje spoza Unii [34]

Jak wskazują dane literaturowe [35-37] jedynie 40% odpadów komunalnych jest zbieranych selektywnie, podczas gdy pozostała część nie podlega przetwarzaniu i trafia na wysypiska śmieci. Unia Europejska konsekwentnie realizuje politykę gospodarki o obiegu zamkniętym, która stanowi kluczowy element strategii gospodarczej UE. Koncepcja ta, szeroko uwzględniona w dokumentach unijnych dotyczących gospodarki odpadami, kładzie szczególny nacisk na ponowne wykorzystanie materiałów odpadowych oraz ich włączenie do obiegu gospodarczego. Biuro Międzynarodowego Recyklingu klasyfikuje materiały poddane recyklingowi jako „siódmy zasób”, stawiając je na równi z sześcioma podstawowymi zasobami

naturalnymi Ziemi: wodą, powietrzem, ropą naftową, gazem ziemnym, węglem i rudami metali [38]. Zgodnie z Dyrektywą (UE) 2018/851 państwa członkowskie powinny dążyć do osiągnięcia ogólnounijnego poziomu recyklingu wynoszącego 65% wytwarzanych odpadów komunalnych do 2035 roku, ograniczenia składowania odpadów komunalnych do maksymalnie 10% ich masy do 2035 roku oraz promowania hierarchii postępowania z odpadami, kładąc szczególny nacisk na zapobieganie ich powstawaniu, ponowne użycie i recykling. Cele te, choć ambitne, w obecnych realiach wydają się trudne do osiągnięcia [39]. W Polsce przepisy wynikające z tej dyrektywy są spójne z założeniami *Krajowego Planu Gospodarki Odpadami 2028* (KPGO), który przyjmuje analogiczne wymogi zgodne z wymienionymi wyżej regulacjami unijnymi [40]. W 2022 roku w Polsce zebrano 15,4 mln ton odpadów komunalnych, z czego 5,5 mln ton stanowiły odpady selektywnie zebrane, tu należy podkreślić, że 32% z nich to odpady biodegradowalne [41].

Bioodpady definiuje się jako wszelkie odpady organiczne, pochodzące głównie z gospodarstw domowych, przemysłu rolno-spożywczego, ogrodnictwa i terenów zielonych. Zgodnie z dyrektywą UE 2008/98/WE, bioodpady obejmują „odpady biodegradowalne z ogrodów i parków, odpady spożywcze i kuchenne z gospodarstw domowych, restauracji, punktów zbiorowego żywienia i handlu detalicznego oraz podobne odpady z zakładów przetwórstwa spożywczego [42].

Istnieje wiele bioodpadów generowanych na dużą skalę, szczególnie w przemyśle spożywczym czy rolnictwie. Tabela 1 zawiera dane dotyczące produkcji wybranych surowców i generowane ilości bioodpadów z nich powstałych w ujęciu globalnym, europejskim i krajowym.

Największe ilości bioodpadów powstają z przetwórstwa trzciny cukrowej, to aż 400-600 mln ton odpadów rocznie, ze słomy ryżowej (około 490 mln ton rocznie), z ziemniaka (54 mln ton rocznie), z kawy (6,5 mln ton rocznie), czy herbaty (5,4 mln ton rocznie) w skali globalnej. Regiony, w których powstają największe ilości odpadów z trzciny cukrowej i słomy ryżowej, to przede wszystkim Brazylia, Indie, Chiny, Tajlandia i inne kraje Azji Południowo-Wschodniej. W tych miejscach intensywna produkcja rolna generuje ogromne ilości bioodpadów, co stwarza zarówno wyzwanie w zakresie zagospodarowania odpadów, jak i szansę na ich wykorzystanie w zrównoważonych produkcjach między innymi bioadsorbentów. Odpady z kawy czy herbaty, czyli fusy będą powstawały w każdym kraju z powodu importu tych produktów i jego specyfikacji [56].

Zużyte fusy po kawie trafiają głównie na wysypiska śmieci, są wykorzystywane jako paliwo w kotłach przemysłowych ze względu na wysoką wartość kaloryczną lub wykorzystywane do produkcji kompostu. Wykorzystanie fusów po kawie do wytwarzania energii jest realizowane w fabryce kawy rozpuszczalnej w Holandii (gdzie zbudowano nowy 12-megawatowy kocioł „kawowej biomasy”). Elektrownia pozwala uniknąć emisji 14 tysięcy ton CO₂ rocznie – co odpowiada redukcji emisji o 70% [57]. Startupy takie jak EcoBean w Polsce przetwarzają fusy po kawie w biodegradowalne przedmioty, takie jak doniczki, słomki i ekologiczne kubki. EcoBean pracował również nad stworzeniem biorafinerii w celu opracowania zaawansowanych technologii recyklingu [58]. Pomimo tych działań jeszcze bardziej pożądanym kierunkiem zagospodarowania fusów po kawie jest uzyskanie produktów o przeznaczeniu globalnym [59-62].

Tabela 1. Dane dotyczące produkcji wybranych surowców i ilości generowanych bioodpadów powstających zarówno na etapie ich produkcji jak i podczas konsumpcji, na poziomie globalnym [43-55]

Przetwarzany surowiec	Produkcja na świecie	Produkcja w Europie	Produkcja w Polsce	Ilości generowanych bioodpadów * (w skali globalnej)	Lit.
ziemniak	370-380 mln ton/rok	5,5-7,6 mln ton/rok	7-8 mln ton/rok	15-20% (56-75 mln ton obierek z ziemniaka/rok)	[43-45]
jabłko	90 mln ton/rok	12 mln ton/rok	4-4,5 mln ton /rok	20-25 % (18-22,5 mln ton obierek z jabłek /rok)	[46-47]
trzcina cukrowa	2 mld ton/rok	12 tys ton/rok	niewielka skala upraw, nie objęta szczegółowym raportowaniem	20-30%(400-600 mln ton łodyg pozbawionych soku/ rok)	[48-49]
kawa	10 mln ton/rok	2,7 mln ton/rok	brak produkcji	65% (6,5 mln ton fusów z kawy/rok)	[50-51]
herbata	6 mln ton/rok	Śladowe ilości	brak produkcji	90% (5,4 mln ton fusów z herbaty/rok)	[52-53]
ryż	700 mln ton/rok	Śladowe ilości	brak produkcji	70%(490 mln ton słomy ryżowej /rok)	[54]
orzechy włoskie	3 mln ton/rok	115 tys. ton/rok	6,8 tys. ton/rok	30-50% (90 tys. ton-1,5 mln ton skorup z orzechów włoskich /rok)	[55]

* przy założeniu 100% zużycia surowców

Fusy z herbaty można wykorzystać jako nawóz dla roślin doniczkowych oraz gruntowych, a przede wszystkim tych, które lubią kwaśną glebę. Fusy z herbaty można przekształcić w bioolej lub zgazować w celu wytworzenia energii. Badano je nawet jako źródło paliwa w samym przemyśle herbacianym. Ze względu na zawartość włókien, fusy z herbaty są badane pod kątem produkcji z nich papieru i celulozy. W połączeniu z miazgą z drewna iglastego udowodniono, że można z fusów herbaty wytwarzać ekonomiczny i umiarkowanie mocny papier [63]. Fusy z herbaty okazują się obiecującym surowcem do produkcji papieru, biowęgla i innych innowacyjnych produktów. Jednak ilość fusów z herbaty ponownie wykorzystywanych do takich zastosowań jest stosunkowo niewielka, w porównaniu do ilości składowanych. Wynika to częściowo z wyzwań logistycznych w zakresie zbierania i przetwarzania, a także ograniczonej świadomości konsumentów i popytu na produkty na bazie herbaty pochodzące z recyklingu [64].

Odpady z ziemniaków, jabłek oraz orzechów włoskich, choć stanowią niższy procent (15-50%) produkowanych odpadów, są to również znaczne ilości ze względu na skalę produkcji. Odpady te, ze względu na ich obfitość i problematyczność, wymagają rozwoju efektywnych metod przetwarzania i waloryzacji, aby zminimalizować ich wpływ środowiskowy i ograniczyć potrzebę składowania. Ziemniak jest czwartą pod względem obfitości uprawą zbieraną corocznie na świecie. Odpady w postaci obierków ziemniaczanych są głównym strumieniem odpadów przemysłu przetwórstwa ziemniaków, który jest generowany w milionach ton [65]. Obierki ziemniaczane stanowią 15–20% początkowej masy ziemniaka, w zależności od procesu obierania, który może być wykonany za pomocą ścierniwa czy pary [66]. Odpady z przetwórstwa ziemniaków w dużej mierze trafiają do biogazowni. Lecz nadal pozostaje problem jednostkowych obierków ziemniaczanych powstających choćby w gospodarstwach domowych.

Wytłoki z jabłek, czyli pozostałości po wyciskaniu soku, są wykorzystywane w wielu gałęziach przemysłu. Mogą być wykorzystywane do produkcji paszy dla zwierząt, biogazu, bioetanolu, kompostu, a nawet olejów jadalnych z pestek jabłek. Jednak duża ich część jest nadal wyrzucana na wysypiska śmieci lub rozrzucana na gruntach rolnych, szczególnie w krajach o mniejszych zakładach przetwórczych lub ograniczonej infrastrukturze recyklingu [67-69].

W przypadku skorup orzechów są one powszechnie wykorzystywane jako biopaliwo ze względu na ich wysoką wartość kaloryczną, a także są wykorzystywane w ściółce, kompoście lub materiałach ściernych [70-71]. Pomimo tych zastosowań znaczna część tych produktów ubocznych pozostaje niewykorzystana na całym świecie.

W tabeli 2 przedstawiono główne technologie przetwarzania bioodpadów wraz z ich charakterystyką oraz zastosowaniami.

Tabela 2. Główne technologie przetwarzania bioodpadów [72-76]

Technologie przetwarzania	Warunki procesu	Produkty końcowe	Zastosowanie	Wady	Lit.
Kompostowanie	tlenowe, niska temp.	kompost	nawóz, użyźnienie gleby	długi czas trwania procesu	[72]
Fermentacja metanowa	beztlenowe, niska temp.	biogaz, pozostałość	produkcja energii, nawóz	wrażliwość na zanieczyszczenia	[73]
Piroliza	beztlenowe, wysoka temp.	bioolej, gaz, bioadsorbent	paliwa, surowce chemiczne	wysokie koszty energii	[74]
Zgazowanie	wysoka temp. kontrolowany dopływ powietrza/tlenu	gaz syntezowy	produkcja energii, biopaliwa	złożoność technologiczna	[75]
Technologie biochemiczne	enzymatyczna, niska temp.	cukry fermentowalne	produkcja bioetanolu	koszt enzymów	[76]

Technologie zestawione w tabeli 2 przyczyniają się do zmniejszenia ilości bioodpadów oraz pozyskania cennych produktów, takich jak energia, paliwa i nawozy, co sprzyja gospodarce obiegu zamkniętego.

Każda z przedstawionych technologii ma swoje zalety i wady, a wybór odpowiedniego sposobu przetwarzania zależy od rodzaju bioodpadów oraz ich dostępności lokalnej.

1.2. WYTWARZANIE BIOADSORBENTÓW

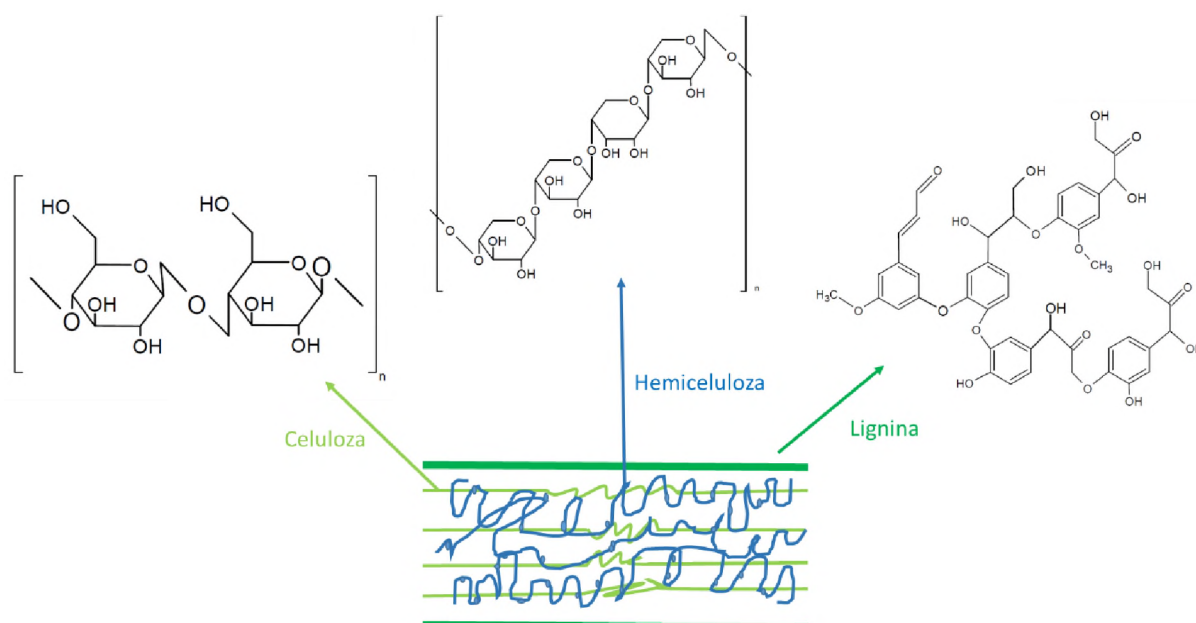
Bioadsorbenty to związki organiczne lub syntetyczne, które mają zdolność adsorbowania lub wiązania określonych substancji z cieczy lub gazu. Proces adsorpcji zachodzi w bioadsorbentach za pośrednictwem szeregu mechanizmów, w tym wymiany jonowej, chelatowania, kompleksowania powierzchni i oddziaływań fizycznych [77]. Bioadsorbenty odgrywają istotną rolę w technologiach oczyszczania, ponieważ mogą być wykorzystywane do usuwania metali ciężkich, związków organicznych oraz innych toksycznych substancji z wód i gleb. Ich zastosowanie przyczynia się nie tylko do ochrony środowiska, ale także do zrównoważonego zarządzania zasobami, gdyż wiele bioadsorbentów powstaje z odpadów [78-81].

Kluczowym elementem w procesie wytwarzania bioadsorbentów jest dobór odpowiedniego bioodpadu, który stanowi podstawę tego rodzaju materiałów. Wymagane jest, aby bioodpad ten cechował się szeroką dostępnością w dużych ilościach oraz łatwością w obróbce mechanicznej. Te właściwości są niezbędne, aby proces produkcji był efektywny i ekonomiczny, a także umożliwił potencjalną implementację na skalę przemysłową [79].

Bioadsorbenty można otrzymać podczas przetwarzania bioodpadów w procesach termochemicznych, takich jak karbonizacja lub hydrotermalna karbonizacja i aktywacja.

1.2.1. Karbonizacja

Karbonizacja nazywana jest powolnym procesem pirolizy, którego głównym celem jest otrzymanie produktu stałego o wysokiej zawartości węgla, znanego biowęglem. W tym procesie bioodpad poddawany jest ogrzewaniu z szybkością 10–30°C/min w warunkach beztlenowych, w zakresie temperatur od 300 do 700°C, przez stosunkowo długi czas (od kilku minut do kilku godzin) [82]. Bioodpady to w dużej mierze biomasa lignocelulozowa, tzn. materiał zbudowany z włókien hemicelulozowych, celulozowych i ligninowych. Podczas karbonizacji główne składniki bioodpadów – hemiceluloza, celuloza, lignina – ulegają rozkładowi na mniejsze cząsteczki węglowodorowe. Udział procentowy włókien lignocelulozowych ma znaczący wpływ na mikroporowatą strukturę utworzonego produktu. Rozpad ligniny następuje w temperaturze 160–170°C, aż do temperatury 900°C, następnie rozpadają się włókna hemicelulozowe, a w zakresie 200–400°C celulozowe [83]. Rysunek 2 przedstawia wzory chemiczne hemicelulozy, celulozy i ligniny oraz strukturę bioodpadów [34]. Podczas karbonizacji wydzielają się również produkty uboczne w postaci skraplających się gazów, które mogą ulegać dalszemu rozkładowi do gazów nieskrapających się (CO, CO₂, H₂ i CH₄), cieczy (biooleju). Rozkład zachodzi częściowo w wyniku reakcji w fazie gazowej, a częściowo w wyniku heterogenicznych reakcji termicznych pomiędzy fazą gazową, a ciałem stałym [84].



Rysunek 2. Skład chemiczny bioodpadów [34]

1.2.2. Hydrotermalna karbonizacja (HTC)

Hydrotermalna karbonizacja (HTC) stanowi zaawansowany proces przekształcania bioodpadów, charakteryzujący się prostotą, niskimi kosztami i efektywnością energetyczną. Odbywa się w temperaturze 200-250°C i pod wysokim ciśnieniem (20-25 bar). Proces ten nie wymaga stosowania rozpuszczalników organicznych, katalizatorów ani środków powierzchniowo czynnych, co klasyfikuje go jako zgodny z zasadami zrównoważonego rozwoju i „zielonej chemii” [85]. W trakcie HTC celuloza, hemiceluloza i lignina ulegają degradacji w wyniku złożonej sekwencji reakcji, obejmującej kondensację aldolową, cykloaddycję oraz reakcje kondensacyjne. W efekcie powstaje materiał stały o wysokiej zawartości węgla, znany jako hydrowęgiel. Hydrowęgiel wykazuje doskonałe właściwości samowiążące, co czyni go szczególnie atrakcyjnym w kontekście dalszej aglomeracji, np. formowania peletów [86, 87]. Niestety hydrotermalna karbonizacja nie pozwala na dostosowywanie temperatury i czasu trwania procesu. Wpływa to niekorzystnie na skład chemiczny i strukturę powierzchniową. Kluczową rolę w procesie, odgrywa zastosowanie wody podkrytycznej, co prowadzi do ograniczenia ilości produktów nieskrapających się, tym samym zwiększając wydajność całkowitą reakcji. Biorąc pod uwagę potencjał odzyskiwania produktów gazowych i ciekłych do wykorzystania jako nośniki energii lub surowce chemiczne, proces ten jest opłacalny i efektywny energetycznie.

1.2.3. Aktywacja

Aktywacja jest kluczowym etapem w produkcji bioadsorbentów, mającym na celu znaczące zwiększenie ich porowatości. Proces ten jest szczególnie istotny w przypadku wykorzystania biowęgla lub hydrowęgla jako materiałów wyjściowych do produkcji

adsorbentów. Zazwyczaj aktywacja jest konieczna, aby zwiększyć powierzchnię właściwą oraz objętość porów tych materiałów.

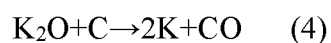
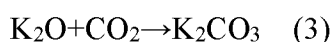
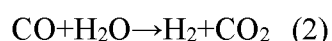
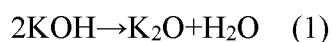
Wyróżnia się dwie podstawowe metody aktywacji – fizyczną i chemiczną.

Aktywacja fizyczna przebiega głównie poprzez nieselektywne usuwanie węgla z powierzchni materiałów węglowych w obecności gazów (np. CO₂, powietrza czy pary wodnej) [88]. Wysoka temperatura podczas aktywacji fizycznej jest niezbędna celem uzyskania wysokoporowatego węgla o dużej powierzchni.

Aktywacja chemiczna polega na zastosowaniu środków aktywacji chemicznej, takich jak KOH, NaOH, NH₃, K₂CO₃, ZnCl₂, H₃PO₄, H₂SO₄. Wymaga krótszego czasu reakcji, szybko przekształcając materiał w wysoce porowaty adsorbent o bardziej jednorodnym rozkładzie wielkości porów i z większą wydajnością masową niż materiały aktywowane fizycznie [89]. Właściwości te sprawiają, że chemicznie aktywowane materiały węglowe znajdują szerokie zastosowanie w technikach adsorpcyjnych.

W procesie aktywacji materiałów węglowych kluczową rolę odgrywa mechanizm tworzenia struktury porów oraz rozwój aktywności powierzchniowej porowatego węgla. Aktywacja chemiczna za pomocą zasad (np. KOH) i soli metali (np. K₂CO₃) obejmuje reakcje ciało stałe–ciało stałe oraz ciało stałe–ciecz, prowadzące do redukcji tlenków metali i utleniania węgla, co skutkuje rozwiniętą porowatością materiału.

W przypadku aktywacji przy użyciu KOH morfologia uporządkowanej warstwy węgla aromatycznego pozostaje względnie stabilna, natomiast materiały o mniej uporządkowanej strukturze ulegają destrukcji, co prowadzi do powstawania nanoporów. Wysoka temperatura sprzyja interkalacji potasu w strukturę węgla, co dodatkowo przyczynia się do zwiększenia powierzchni właściwej [90]. Reakcje zachodzące w czasie aktywacji chemicznej za pomocą KOH są następujące:



Metaliczny potas, dzięki wysokiej aktywności chemicznej i mobilności w temperaturach aktywacji, wnika w matrycę węglową, powodując ekspansję struktury grafitowej i utworzenie porów [91,92]. Wysoka powierzchnia właściwa uzyskana w procesie aktywacji KOH wynika głównie z interkalacji metalu K w strukturę węgla.

Wybór odpowiedniego aktywatora powinien być dostosowany do właściwości prekursora węglowego. KOH umożliwia tworzenie mikroporowatej struktury, lecz ma ograniczony wpływ na rozwój mezoporów i makroporów. Natomiast materiały węglowe aktywowane K₂CO₃ charakteryzują się wyższą porowatością, obejmującą także mezopory i makropory.

Na rysunku 3 został przedstawiony schemat procesu produkcji bioadsorbentu z bioodpadu.



Rysunek 3. Schemat przedstawiający produkcję bioadsorbentu z bioodpadu

W tabeli 3 zestawiono warunki karbonizacji i aktywacji bioodpadów.

Tabela 3. Porównanie warunków karbonizacji i aktywacji bioodpadów w efektywne bioadsorbenty

Material	Realizacja procesu	Typ aktywacji/ aktywator	Warunki procesu karbonizacji	Warunki procesu aktywacji stosunek użytego materiału do aktywatora	Lit.
FUSY Z KAWY:					
HC-Co	Jednoetapowa	Fizyczna / CO ₂	Temp.700°C, Czas: 8 h	-	[93]
AC-Co	Dwuetapowa	Fizyczna/ CO ₂	Temp.: 800°C, Czas: 1 h	Temp.180°C, Czas: 12 h	[93]
CG800-1	Jednoetapowa	Chemiczna/K ₂ CO ₃	-	Temp.800°C, Czas: 1 h, 1:1	[94]
NCLK-3	Dwuetapowa	Chemiczna/KOH	Temp.400°C, Czas -	Temp.600°C, Czas: 1 h, 1:3	[95]
CG 700 2-1	Dwuetapowa	Chemiczna/KOH	Temp.700°C, Czas: 2 h	Temp.700°C, Czas: 1 h, 1:2	[96]
SKORUPY ORZECHA KOKOSOWEGO					
CACM28	Dwuetapowa	Chemiczna/H ₃ PO ₄	Temp.450°C, Czas: 2 h	Temp.85°C, Czas: 2 h, 18:7	[97]
NC-650-4	Dwuetapowa	Chemiczna/Urea/KOH	Temp.650°C, Czas: 1 h	Temp:350°C, Czas: 2 h 1:1 (z mocznikiem) Temp.120°C, Czas:6 h 1:4 (z KOH)	[98]
CN-600-3	Dwuetapowa	Chemiczna/Urea/K ₂ CO ₃	Temp.350°C, Czas: 2 h	Temp:350°C, Czas: 2 h 1:1 (z mocznikiem) Temp.600°C, Czas:1 h 1:3 (z K ₂ CO ₃)	[99]
Cnut-3.5 h	Jednoetapowa	Fizyczna/CO ₂	-	Temp.800°C Czas: 3,5 h	[100]
PALMA AFRYKAŃSKA					
PACM32	Dwuetapowa	Chemiczna/ H ₃ PO ₄	Temp.450°C, Czas: 2 h	Temp.85°C, Czas: 2 h, 18:7	[97]
MZn48FAL	Trzyetapowa	Chemiczna/ ZnCl ₂ /NH ₃	Temp.500°C, Czas: 2 h	Z ZnCl ₂ : Temp. 85°C Czas: 7 h, 13:12 z NH ₃ : Temp:800°C, Czas: 5 h	[101]
GACA	Trzyetapowa	Chemiczna/CaCl ₂ and H ₃ PO ₄ / NH ₄ OH	Temp.800°C Czas: 6 h z CO ₂ i Temp.600°C, Czas: 2 h z N ₂	Temp. 85°C, Czas: 6 h 33:1:16(biomasa: CaCl ₂ : H ₃ PO ₄) Temp. 80°C, Czas: 24 h z NH ₄ OH	[102]

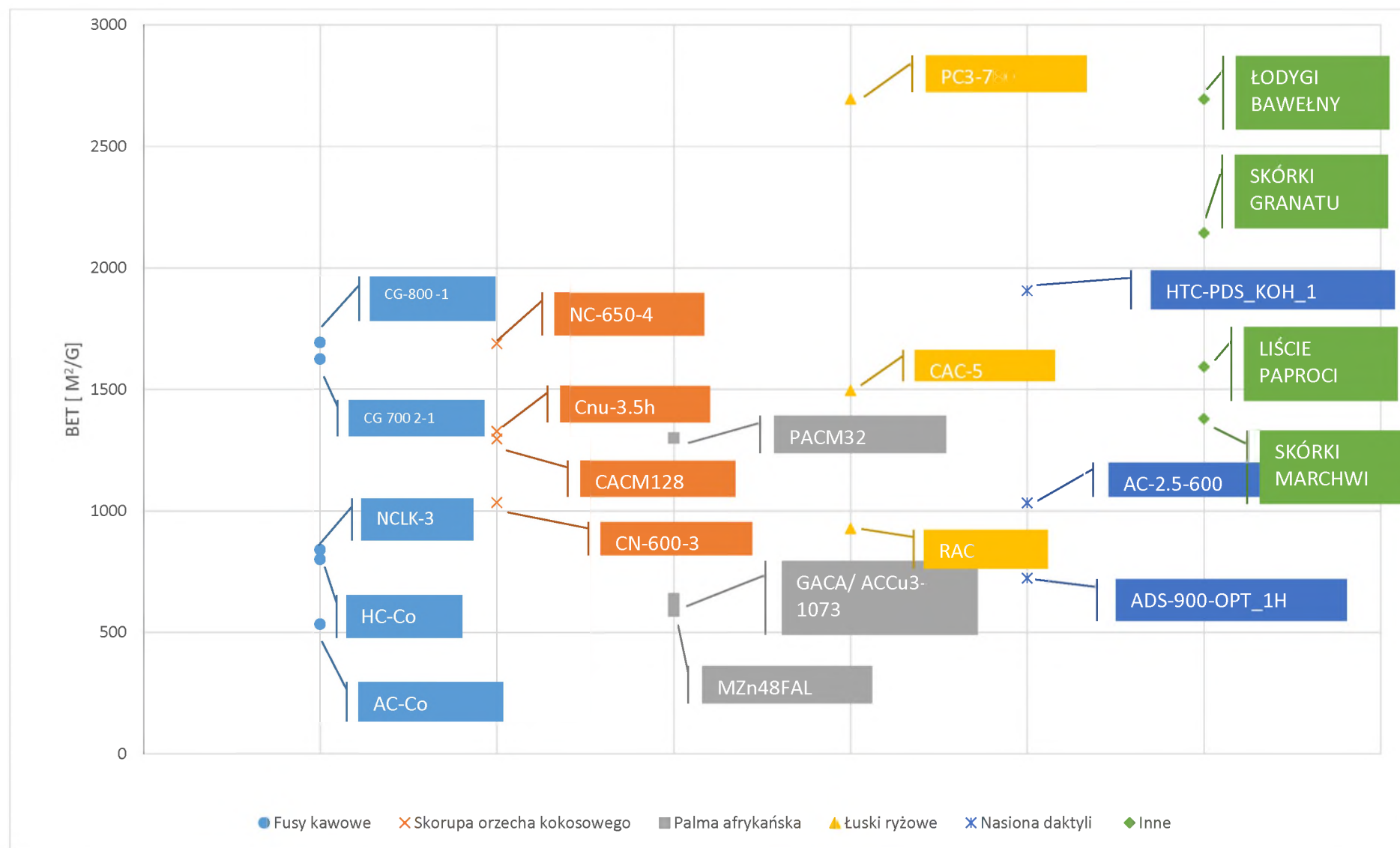
c.d. Tabela 3. Porównanie warunków karbonizacji i aktywacji bioodpadów w efektywne bioadsorbenty

ACCu3-1073	Jednoetapowa	Chemiczna/Cu (NO ₃) ₂	-	Temp.800°C, 33:1	[103]
ŁUSKI RYŻOWE					
CAC-5	Dwuetapowa	Chemiczna/KOH i chitozan	Temp.500°C, Czas: 1 h	Temp.600°C, Czas: - 1:2	[104]
PC3-780	Dwuetapowa	Chemiczna/KOH	Temp.140°C Czas: 6h	Temp.780°C Czas:1 h3:1	[105]
RAC	Dwuetapowa	Chemiczna/ZnCl ₂	Temp.500°C, Czas: 1h	Temp.105°C, Czas:24 h 1:1	[106]
RAC	Dwuetapowa	Chemiczna/ZnCl ₂	Temp.500°C, Czas: 1h	Temp.105°C, Czas:24 h 1:1	[106]
NASIONA DAKTYLI					
ADS-900-OPT- 1H	Dwuetapowa	Fizyczna/CO ₂	Temp.800°C, Czas: 1h	Temp.900°C, Czas:1 h	[107-108]
HTC-PDS_KOH_1	Trzyetapowa	Fizyczna/CO ₂ i Chemiczna/KOH	Temp.200°C, Czas: 48h	Temp.900°C, Czas:3 h z CO ₂ Temp.100°C, Czas:2 h Biomasa 1:1 KOH	[109]
AC-2.5-600	Jednoetapowa	Chemiczna/KOH	-	Temp.600°C, Czas:1 h, 1:2,5	[110]
Skórki granatu	Jednoetapowa	Chemiczna/KOH	-	Temp.800°C, Czas: 1h, 1:1	[111]
Skórki marchwi	Jednoetapowa	Chemiczna/KOH	-	Temp.700°C Czas: 1h, 1:1	[112]
Liście paproci	Jednoetapowa	Chemiczna /KOH	-	Temp.700°C, Czas: 1h, 1:1	[112]
Łodygi bawełny	Jednoetapowa	Chemiczna KOH i Al ₂ (SO ₄) ₃ ·12H ₂ O	-	Temp.700°C, Czas: 1,5 h 1:2:0,17	[113]

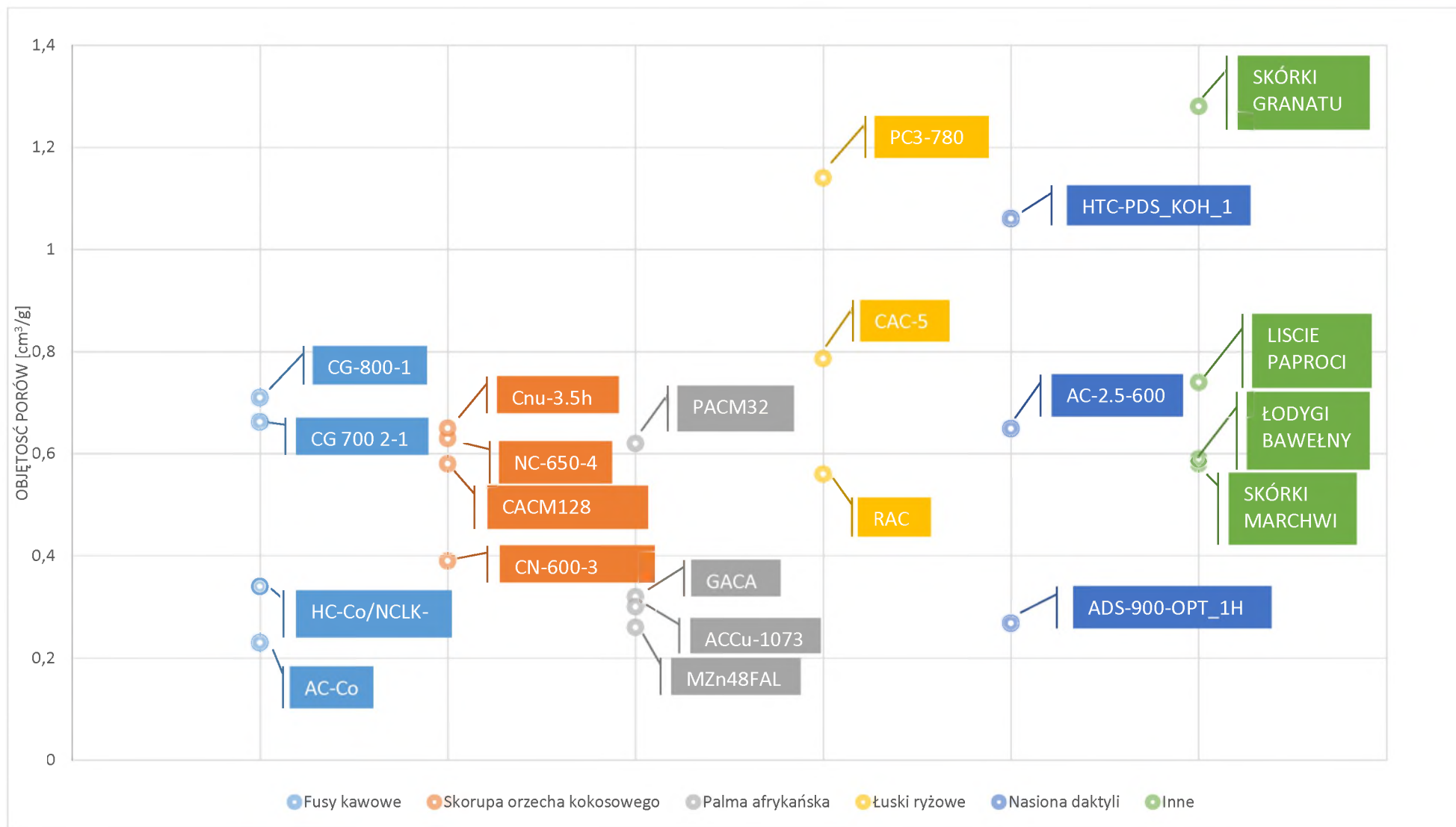
Analiza tabeli 3 dotyczących znanych z literatury warunków karbonizacji i aktywacji bioadsorbentów w kontekście otrzymywania efektywnego bioadsorbentu do usuwania CO₂ ze spalin metodą adsorpcyjną wskazuje na zróżnicowane podejścia w zależności od rodzaju materiału wyjściowego oraz zastosowanej metody aktywacji. Temperatura procesu karbonizacji waha się od 140 do 800°C, a czas trwania od 1 do nawet 48 godzin. Różnice w temperaturach aktywacji są duże od 85°C do nawet 900°C, z czasem trwania od 1 do 12 godzin. Wydłużony czas procesu może wpływać na właściwości sorpcyjne, a także na opłacalność ekonomiczną produkcji bioadsorbentów. Dopasowanie parametrów procesu jest kluczowe dla uzyskania materiałów o pożądanych właściwościach adsorpcyjnych. Aktywacja chemiczna z użyciem kwasu fosforowego (H₃PO₄) lub wodorotlenku potasu (KOH) prowadzi do rozwinięcia struktury porowatej materiału, co sprzyja adsorpcji CO₂. Jednakże, proces ten wymaga precyzyjnego dozowania odczynników chemicznych i może generować odpady, co stanowi wyzwanie z punktu widzenia ochrony środowiska. Różne stosunki wagowe surowca do aktywatora (np. 1:2, 1:3) mają istotny wpływ na jakość końcowego adsorbentu. Zbyt wysoki stosunek może prowadzić do nadmiernego zużycia chemikaliów, zwiększając koszty produkcji, podczas gdy zbyt niski może skutkować niedostateczną aktywacją i niższą efektywnością sorpcyjną. Podsumowując, tabela 3 ilustruje różnorodność bioadsorbentów i metod ich aktywacji, podkreślając znaczenie dostosowania warunków procesu w celu uzyskania maksymalnej efektywności adsorpcyjnej przy jednoczesnym ograniczeniu kosztów i wpływu na środowisko.

Celem sprawdzenia wpływu warunków przeprowadzania procesu otrzymywania bioadsorbentów na ich strukturę porowatą, a tym samym na właściwości sorpcyjne, w następnych zestawieniach porównano objętość porów oraz powierzchnie właściwą otrzymanych produktów na bazie bioodpadów, bioadsorbentów.

Rysunek 4 przedstawia wielkość powierzchni właściwej, a rysunek 5 objętość porów dla otrzymanych na bazie bioodpadów, bioadsorbentów na podstawie danych literaturowych [93-113], przedstawionych również w tabeli 3.



Rysunek 4. Wartości wielkości powierzchni właściwych dla bioadsorbentów [93-113]



Rysunek 5. Objętość porów różnego typu bioadsorbentów [93-113]

Bioadsorbenty otrzymane z łusek ryżowych (PC3-780) i łodyg bawełny posiadają największą powierzchnię właściwą wynoszącą 2695 m²/g i równie duża objętość porów: 1,14 cm³/g dla bioadsorbentu z łusek ryżowych (PC3-780) i 0,59 cm³/g dla bioadsorbentu z łodyg bawełny [105,113]. Skórki granatu okazały się świetnym materiałem do otrzymania bioadsorbentów o rozwiniętej powierzchni właściwej 2144 m²/g i dużej objętości porów 1,28 cm³/g [111]. Również wysoką powierzchnię właściwą posiadają bioadsorbenty pozyskane na bazie fusów z kawy (CG-800-1 i CG 700 2-1) ok. 1600 m²/g, choć są też takie, które mają też znacznie niższą powierzchnię właściwą (AC-Co) - 534 m²/g [93,94,96]. Bardzo istotne jest, iż, w przypadku bioadsorbentów z fusów kawy mają one jednocześnie znaczną objętość porów od 0,23 dla AC-Co do 0,7 cm³/g dla CG-800-1 [93,94]. Jest to niezmiernie istotne z punktu widzenia zdolności sorpcyjnych. Należy podkreślić, że wszystkie wyżej wymienione bioadsorbenty były otrzymane w wyniku chemicznej aktywacji z użyciem wodorotlenku potasu.

W przypadku bioadsorbentów z palmy afrykańskiej wszystkie próbki miały znacząco gorsze wyniki powierzchni właściwej od 634 dla MZn48FAL do 1300 m²/g dla PACM32 i objętości porów od 0,26 dla MZn48FAL do 0,62 cm³/g dla PACM32 [97, 101-103].

Bioadsorbenty produkowane z łusek ryżowych, łodyg bawełny czy skórek granatu, metodą aktywacji chemicznej mają bardzo dużą powierzchnię właściwą, mieszczącą się w przedziale 2000–3000 m²/g [105, 111, 113].

1.3. ZASTOSOWANIE BIOADSORBENTÓW

Bioadsorbenty są wykorzystywane do adsorpcji zanieczyszczeń, a także zdobywają coraz większe zainteresowanie wśród technologii oczyszczania wody i powietrza. Ze względu na ich biodegradowalność, niskie koszty produkcji oraz zdolność do selektywnego wiązania zanieczyszczeń, stanowią alternatywę dla tradycyjnych metod oczyszczania. Badania naukowe intensywnie eksplorują potencjał bioadsorbentów w usuwaniu metali ciężkich, barwników oraz gazów cieplarnianych, takich jak CO₂, z różnych środowisk [114, 23].

Jednym z najczęściej badanych zastosowań bioadsorbentów jest ich zdolność do usuwania jonów metali ciężkich z roztworów wodnych. Bioodpady do produkcji tych bioadsorbentów takie jak łuski ryżowe, wióry kokosowe czy odpady roślinne wykazują po aktywacji, wysoką zdolność do adsorpcji metali ciężkich, takich jak ołów, kadm, rtęć i arsen [24]. W badaniach laboratoryjnych bioadsorbenty te osiągają wydajność podobną lub nawet wyższą niż komercyjnie dostępne materiały, takie jak węgiel aktywny. Na przykład badania nad użyciem trocin z łusek orzecha kokosowego do usuwania jonów niklu wykazały ich skuteczność na poziomie ponad 84% w niskim pH, co potwierdza ich zdolność do selektywnego wiązania tego metalu [15].

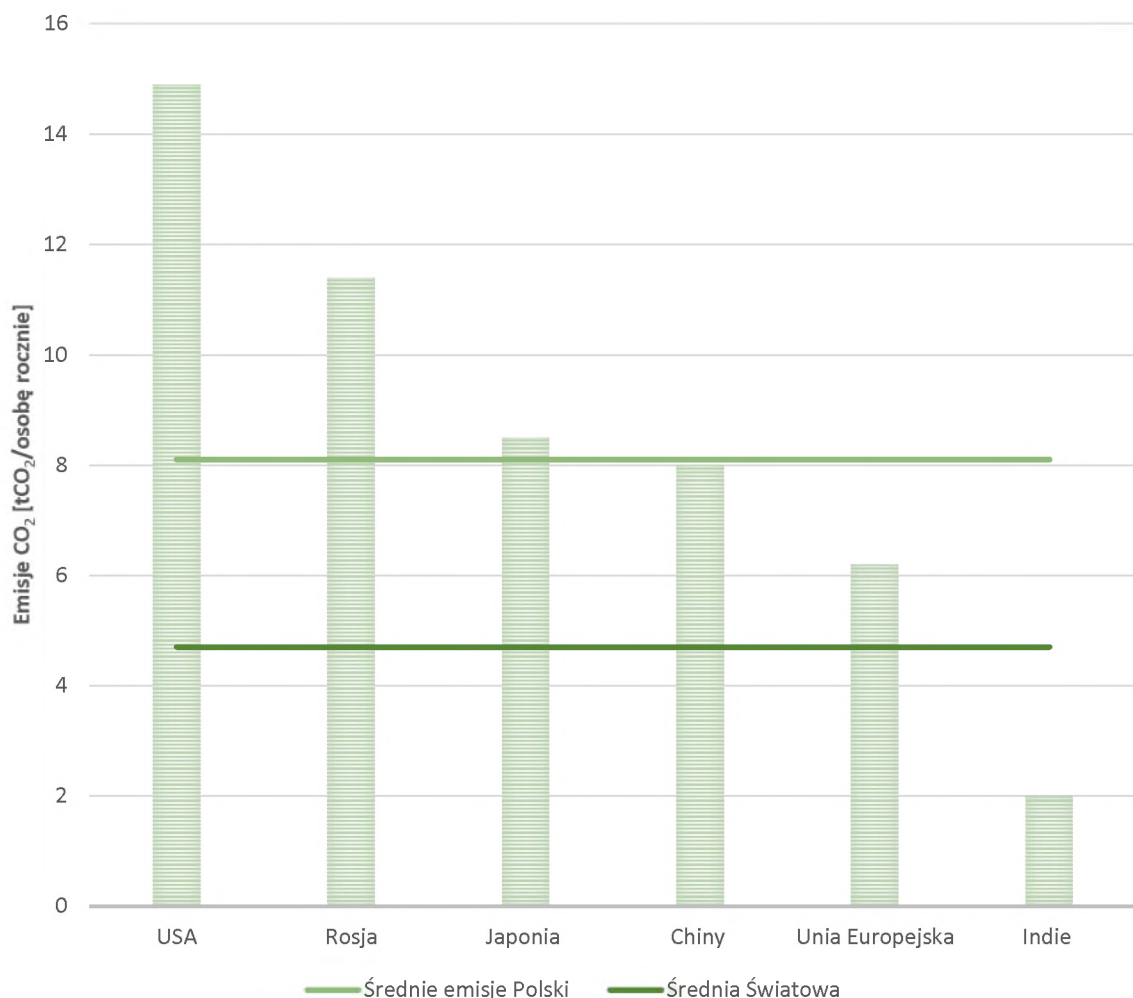
Bioadsorbenty znajdują również szerokie zastosowanie w oczyszczaniu ścieków przemysłowych. Dzięki właściwościom sorpcyjnym oraz niskim kosztom, materiały te są wykorzystywane do usuwania substancji organicznych i barwników z wód poprodukcyjnych, szczególnie w branżach takich jak przemysł tekstylny, farbiarski oraz spożywczy [16, 17]. Badania nad zastosowaniem bioadsorbentów w oczyszczaniu ścieków wykazały, że bioadsorbenty przygotowane z wyłoków owocowych mogą efektywnie redukować zawartość barwników i substancji organicznych w wodach odpadowych. Przykładem może być zastosowanie wyłoków cytrusowych, które dzięki dużej powierzchni aktywnej i wysokiej zawartości grup hydroksylowych, są w stanie adsorbować znaczne ilości barwników kationowych [18].

Bioadsorbenty są wykorzystywane do wychwytu CO₂ dzięki swojej wysokiej porowatości i zdolności do adsorpcji gazów. Powstają głównie z bioodpadów takiej jak łupiny orzechów, fusy kawowe czy słoma ryżowa, co czyni je ekologiczną i ekonomiczną alternatywą dla syntetycznych, dotychczas stosowanych sorbentów tj. zeolity czy węgle aktywne. Ich zastosowanie przyczynia się do redukcji emisji CO₂, wspierając zrównoważone technologie i gospodarkę obiegu zamkniętego. Przeprowadzenie aktywacji bioodpadów pomaga w zwiększeniu powierzchni właściwej, rozmiaru oraz kształtu tworzonych porów. Aby zwiększyć efektywność adsorpcji ditlenku węgla, warto dążyć do tworzenia struktur o mikroporowatych właściwościach, o szerokości porów wynoszącej 0,6 Å oraz do generowania zasadowych grup funkcyjnych, które przyciągają cząsteczki CO₂ [18].

2. WYCHWYT DITLENKU WĘGLA

2.1. EUROPEJSKIE I ŚWIATOWE REGULACJE DOTYCZĄCE EMISJI DITLENKU WĘGLA

Emisje ze źródeł paliw kopalnych w 2022 roku zostały oszacowane na $10,0 \pm 0,5$ GtC/rok [115]. W styczniu 2024 r. średnie stężenie CO₂ w atmosferze wyniosło 422 ppm [115], wykazując tendencję wzrostową, przy analizie wartości rok do roku. Rysunek 6 przedstawia wykres ukazujący wielkość emisji ditlenku węgla w przeliczeniu na osobę. W tej kategorii, mimo trwającego od ponad 20 lat trendu spadkowego, wciąż przodują Stany Zjednoczone. Chiny dogoniły i wyprzedziły Europę. Mieszkańcy Indii wciąż zaś emitują średnio 2 tony CO₂ na osobę rocznie.



Rysunek 6. Najwięksi emitenci CO₂ na świecie w 2023 roku wraz z uwzględnieniem średniej światowej i Polskiej wartości emisji [115]

Gromadzenie się ditlenku węgla w atmosferze prowadzi do wzrostu częstotliwości i intensywności takich zjawisk jak susze, powodzie i fale upałów oraz ciągły wzrost poziomu morza powodujący zagrożenie bezpieczeństwa ludzi.

Na poziomie globalnym, kluczowym porozumieniem dotyczącym redukcji emisji CO₂ jest Porozumienie paryskie, przyjęte podczas Konferencji Narodów Zjednoczonych w sprawie zmian klimatu (COP21) w 2015 roku [116]. Porozumienie paryskie zobowiązuje kraje do podjęcia działań mających na celu ograniczenie globalnego ocieplenia do poziomu poniżej 2°C w porównaniu do poziomu sprzed epoki przemysłowej, z dążeniem do ograniczenia wzrostu temperatury do 1,5°C.

Każde z państw uczestniczących w Porozumieniu paryskim zobowiązało się do przedstawienia krajowych wkładów (Nationally Determined Contributions, NDCs), które określają cele redukcji emisji oraz działania podejmowane w tym zakresie. Działania te są regularnie aktualizowane, a kraje są zobowiązane do informowania o postępach w realizacji swoich celów. Porozumienie paryskie wprowadza również mechanizmy wsparcia finansowego dla krajów rozwijających się, aby mogły skuteczniej przeciwdziałać zmianom klimatycznym i adaptować się do ich skutków.

Chiny zadeklarowały na Zgromadzeniu Ogólnym ONZ w 2020 r., że do 2060 r. osiągną neutralność klimatyczną [117]. Pierwszym dużym krokiem w tym kierunku było uruchomienie systemu handlu uprawnieniami do emisji (ETS) [118]. Kolejnym krokiem musi być zwiększenie produkcji energii elektrycznej głównie ze źródeł odnawialnych i łączenie spalania paliw kopalnych z CCS. Bez tego Chiny nie będą w stanie osiągnąć swojego celu. Prezydent USA Joe Biden przed szczytem klimatycznym w kwietniu 2021 roku ogłosił ambitny cel ograniczenia emisji gazów cieplarnianych o połowę do 2030 roku poprzez całkowitą dekarbonizację Stanów Zjednoczonych i osiągnięcie neutralności klimatycznej do 2050 roku [119-121]. Indie na szczycie klimatycznym COP26 ogłosiły chęć osiągnięcia neutralności klimatycznej do 2070 r., prosząc jednocześnie o potężną pomoc finansową w wysokości co najmniej biliona dolarów na dotrzymanie swoich obietnic [122].

Działania Komisji Europejskiej skupiają się na ustanowieniu Europy pierwszym kontynentem neutralnym klimatycznie do 2050 roku, poprzez tzw. Zielony Ład. Obejmuje on między innymi przemysł bezemisyjny, gospodarkę obiegu zamkniętego oraz ambicję zerowego zanieczyszczenia środowiska i ochronę zdrowia społeczeństwa na najwyższym możliwym poziomie. W ramach tej ustawy widoczny jest ten sam poziom istotności gospodarki obiegu zamkniętego i przemysłu bezemisyjnego.

Scenariusz „Łagodzenia zmian klimatu”, w którym średnia światowa cena emisji ditlenku węgla stopniowo rośnie do 69 \$/t CO₂ w 2060 r., a sektor energetyczny zmniejsza udział wytwarzania energii z paliw kopalnych z 69% w 2019 r. do 15% w 2060 r., obniża globalną emisję gazów cieplarnianych o około jedną trzecią do 2060 r. w porównaniu ze scenariuszem bazowym.

W 2023 roku emisja ditlenku węgla w Polsce wyniosła 154 mln ton [123]. Zdecydowana większość emisji pochodziła z elektrowni i elektrociepłowni (27,3 mln ton), ale zaraz po nich dwie wysoce emisyjne branże: rafineryjna (9,8 mln ton) i cementowa (9,6 mln ton). Mimo ubiegłorocznych spadków emisji CO₂ odpowiednio dla przemysłu rafineryjnego o 6,9% oraz 14,4% dla cementowego nadal odpowiadają one za 1/8 całkowitych emisji ditlenku węgla w naszym kraju. Tak duża emisyjność w tych branżach wynika przede wszystkim z dużego zapotrzebowania energetycznego procesów produkcyjnych.

Jednym z istotnych rozwiązań w kierunku osiągnięcia neutralności klimatycznej UE do 2050 roku, jest wprowadzenie technologii wychwytu i składowania CCS (ang. Carbon Capture

and Storage) /utylizacji CCU (ang. Carbon Capture and Utylization) CO₂ oraz technologii wychwytu CO₂ bezpośrednio z powietrza – DAC (ang. Direct Air Capture) lub wprowadzenie bioenergii z wychwytem CO₂ – BECCS (ang. Bioenergy with Carbon Capture and Storage).

Rozważając powyższe dane, kluczowe staje się zrozumienie dostępnych metod wychwytu CO₂, które mogą przyczynić się do redukcji emisji i łagodzenia skutków zmian klimatycznych. W kolejnej części zostaną przedstawione najważniejsze technologie wychwytu ditlenku węgla, które mają potencjał zmniejszenia jego stężenia w atmosferze i wspierania globalnych celów klimatycznych.

2.2. PRZEGLĄD METOD WYCHWYTU DITLENKU WĘGLA

Redukcja emisji, obok przejścia na gospodarkę obiegu zamkniętego, jest nadrzędnym działaniem w celu spowolnienia zmian klimatycznych. Aby to uczynić, proponuje się oprócz zwiększenia wydajności urządzeń i przejścia na źródła niskoemisyjne lub odnawialne, również wychwyt ditlenku węgla i jego składowanie lub co bardziej akceptowalne, zastosowanie go jako użytecznego produktu w procesie utylizacji. To drugie rozwiązanie jest preferowane ze względu na brak zgody społecznej, na składowanie ditlenku węgla pod ziemią, zwłaszcza w miejscu zamieszkania.

Najwygodniejszym rozwiązaniem jest usuwanie CO₂ emitowanego z dużych scentralizowanych źródeł, głównie z elektrowni i innych energochłonnych gałęzi przemysłu [124-131]. Wysoki potencjał technologii CCS/CCU w energochłonnych gałęziach przemysłu wynika nie tylko ze znacznej emisji CO₂, ale również z faktu, że wiele procesów przemysłowych generuje gazy spalinowe o wysokim stężeniu CO₂, co znacznie obniża koszty technologii CCS/CCU.

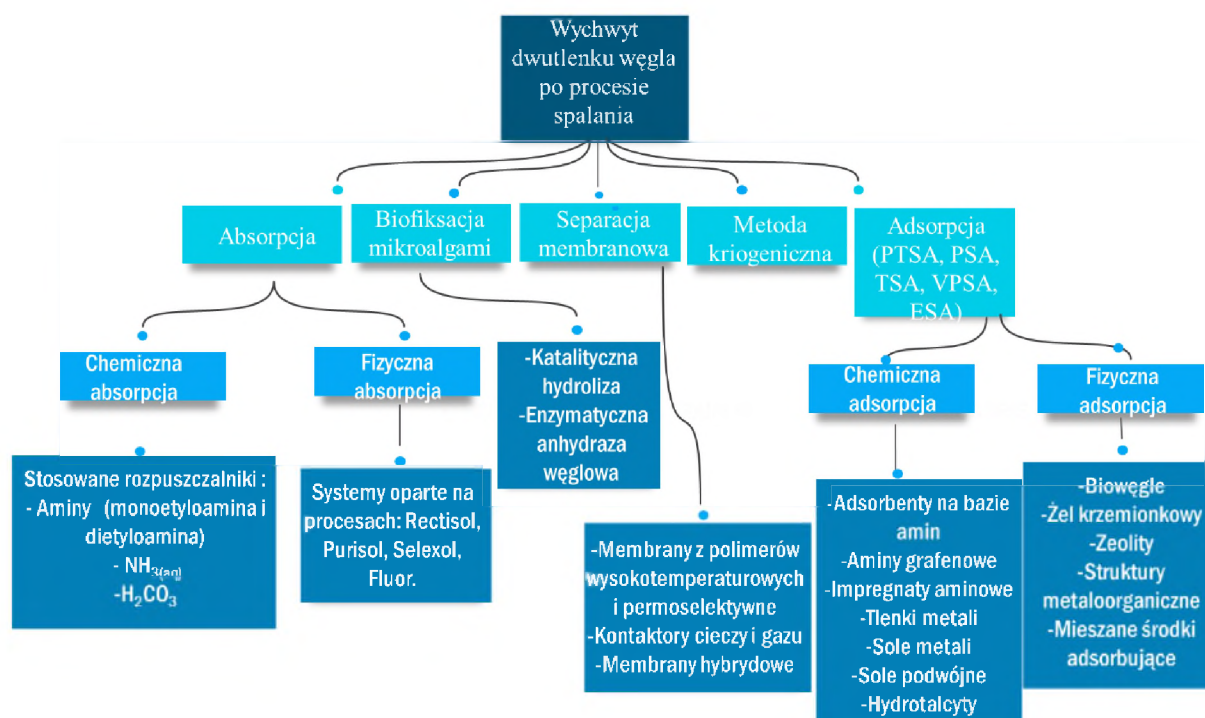
Procesem wyjściowym, zarówno dla technologii CCS jak i CCU, jest wychwyt ditlenku węgla. Technologie te można podzielić na wychwyt przed procesem spalania, po procesie spalania i tzw. spalanie tlenowe.

Wychwyt CO₂ przed procesem spalania tzw. ang. *pre-combustion*, polega na usuwaniu ditlenku węgla przed rozpoczęciem spalania. Związki węglowe w tym procesie przekształcane są w CO i H₂. Związki te powstają w wyniku reakcji paliwa z ograniczoną ilością powietrza lub z parą wodną. Tlenek węgla (CO) reaguje z parą wodną w obecności katalizatora, co prowadzi do powstania CO₂ i wodoru. W tym procesie CO₂ może być oddzielony, pozostawiając paliwo bogate w wodór [132].

Wychwyt CO₂ ze spalin po procesie spalania (ang. *post-combustion*) jest najbardziej popularny. Sam proces wychwytu nie zakłóca podstawowych procesów spalania paliwa. Technologia ta polega na separacji CO₂ z gazów spalinowych po zakończeniu procesu spalania paliwa, co umożliwia jej implementację bez konieczności modyfikacji podstawowych operacji spalania. W typowym systemie *post-combustion*, gazy spalinowe są kierowane do jednostki wychwytu CO₂, gdzie dwutlenek węgla jest selektywnie usuwany [132].

Spalanie tlenowe (ang. *oxy-combustion*), z kolei, wykorzystuje czysty tlen zamiast powietrza do spalania paliwa, co prowadzi do znacznego wzbogacenia strumienia gazów spalinowych w CO₂. Aby kontrolować temperaturę kotła oraz zwiększyć stężenie CO₂, część gazów spalinowych, składających się głównie z CO₂ i O₂, jest poddawana recyrkulacji. W porównaniu do konwencjonalnego spalania na powietrzu, proces spalania tlenowego generuje znacznie mniejszy objętościowo strumień gazów, zawierający głównie CO₂ o wysokim stężeniu, parę wodną oraz tlen (pochodzący z nadmiaru utleniacza). Skład ten upraszcza separację CO₂, czyniąc ją bardziej efektywną energetycznie w porównaniu do klasycznego spalania z powietrzem [132].

Wszystkie trzy procesy wychwytu mają na celu usunięcie CO₂ z gazów spalinowych. Do wychwytu CO₂ ze spalin proponowane są takie metody jak absorpcja, adsorpcja, separacja membranowa oraz kriogeniczna (rysunek 7) [134].

Rysunek 7. Metody wychwytu CO₂ po procesie spalania [135]

Głównym czynnikiem determinującym wybór metody separacji CO₂ jest stężenie oraz ciśnienie gazu w strumieniu spalin. Za najbardziej zaawansowaną technologicznie metodę separacji uznaje się absorpcję chemiczną z użyciem roztworów aminowych. Jej główną zaletą jest możliwość usunięcia 75–96% CO₂ w warunkach przemysłowych, przy jednoczesnym uzyskaniu strumienia gazu o wysokim stężeniu CO₂ (>99%), co znacznie ułatwia jego dalsze przechowywanie lub wykorzystanie [136]. Metody adsorpcji wykorzystujące stałe adsorbenty, nadające się do usuwania CO₂ z mieszanin gazów, wykazały różne potencjalne zalety w porównaniu z klasycznymi metodami usuwania dwutlenku węgla przy użyciu rozpuszczalników aminowych. Do głównych zalet metod adsorpcyjnych należą: niskie zużycie energii, prosta obsługa, łatwość konserwacji, elastyczność w projektowaniu, umożliwiającą dostosowanie do zróżnicowanych wymagań operacyjnych, trwałość adsorbentów bez potrzeby ich regularnej wymiany oraz możliwość cyklicznego działania instalacji. W związku z tym naukowcy intensywnie pracują nad utworzeniem nowych stałych adsorbentów, charakteryzujących się wysoką pojemnością sorpcyjną i korzystnymi aspektami ekonomicznymi [137–141]. Metoda adsorpcji jest najbardziej proponowaną w kierunku wychwytu CO₂ ze spalin ze względu na łatwość jej zastosowania oraz szeroki zakres ciśnień.

2.3. ADSORPCJA JAKO METODA WYCHWYTU DITLENKU WĘGLA

Adsorpcja jest dobrze znaną metodą usuwania składników lub zanieczyszczeń ze środowiska gazowego lub ciekłego [112].

Obecnie adsorpcję znajduje zastosowanie w przemyśle. Ze względu na problemy środowiskowe związane z przeciwdziałaniem emisji gazów cieplarnianych, metoda adsorpcji jest również proponowana i badana w celu wychwytu ditlenku węgla ze spalin, obok absorpcji, membran i kriogeniki.

Wyróżniamy dwa typy adsorpcji: adsorpcję fizyczną, podczas której siły fizyczne, które mogą być siłami polaryzacji, siłami dyspersyjnymi lub oddziaływaniami odpychającymi krótkiego zasięgu wiążą adsorbat (substancję, która jest adsorbowana) i adsorpcję chemiczną podczas której działają siły chemiczne: siły walencyjne pojawiające się podczas redystrybucji elektronów między powierzchnią ciała stałego i porami adsorbentu, czyli wolnymi wgłębieniami w powierzchni, a adsorbowanymi atomami [142].

Wiązanie adsorbatu podczas chemisorpcji (adsorpcji chemicznej) jest silniejsze, gdyż jest zasadniczo wiązaniem chemicznym, niż w przypadku fizysorpcji (adsorpcji fizycznej) gdzie między adsorbatem, a powierzchnią adsorbentu działają siły van der Waalsa.

Występują znaczące różnice między tymi dwoma typami adsorpcji. Pierwszą różnicą jest wielkość entalpii reakcji. W przypadku fizysorpcji entalpia adsorpcji nie przekracza 10-20 kJ/mol, podczas chemisorpcji jest rzędu 40 do nawet 400 kJ/mol. Adsorpcja fizyczna występuje między dowolnymi układami adsorbat-adsorbent. W chemisorpcji adsorbent musi być ciałem stałym. W przypadku adsorpcji fizycznej warstwa adsorpcyjna jest multimolekularna, a w chemisorpcji monomolekularna [143].

Proces adsorpcji przebiega ze zmienną szybkością. Początkowo szybkość adsorpcji jest duża, ponieważ powierzchnia i pory adsorbentu są puste. Jednak stopniowo, gdy pory adsorbentu się zapełniają szybkość adsorpcji maleje. Równocześnie szybkość desorpcji, a więc szybkość z jaką cząsteczki odrywają się od powierzchni adsorbentu, rośnie. Z upływem czasu szybkość adsorpcji spadnie na tyle, a desorpcji wzrośnie, aż ustali się równowaga między adsorbatem, a adsorbentem. Jest to równowaga dynamiczna, gdzie liczba cząsteczek uderzających o powierzchnię adsorbentu i adsorbowanych jest równa liczbie cząsteczek odrywających się od powierzchni adsorbentu, a więc ulegających desorpcji [144].

Adsorpcja chemiczna jest bardziej popularna od adsorpcji fizycznej, ze względu na wyższą regeneracyjność adsorbentów stałych. Adsorpcja z roztworów na węglach aktywnych ma powszechne zastosowanie zarówno w przemyśle spożywczym, farmaceutycznym, jak i wielu innych procesach do usuwania niepożądanych składników z roztworu. Adsorpcję wykorzystuje się również do głębokiego oczyszczenia gazu z wody oraz tlenu węgla przed jego skropleniem. Jako adsorbenty wykorzystywane są zeolity, sita molekularne oraz węgiel aktywny [145-146].

Adsorpcja zwykle odbywa się przy nadciśnieniu (ciśnieniu wyższym niż atmosferyczne) i temperaturze zbliżonej do temperatury otoczenia, podczas gdy etap regeneracji może być realizowany następującymi zmianami warunków procesu [147]

- zmiany ciśnienia – obniżenie ciśnienia w złożu do ciśnienia atmosferycznego lub nawet zastosowanie próżni, przy zasadniczo stałej temperaturze, zwykle połączone z oczyszczaniem (rafinowanym produktem) lub płukaniem (ekstraktowanym produktem) złoża podczas etapu regeneracji.

- zmiany temperatury – ogrzewanie złoża, zwykle strumieniem gorącego gazu, np. pary wodnej, produktu rafinowanego, do temperatury desorpcji, w której adsorbat jest usuwany ze złoża w strumieniu płynu (dobre dla silnie adsorbujących się składników).
- płukanie gazem – polega na usunięciu adsorbatu ze złoża poprzez przepłukanie nieadsorbującym się gazem obojętnym, stosowanym, gdy adsorbowane gazy są słabo związane z powierzchnią adsorbentu.

Głównymi stosowanymi w przemyśle są:

- PSA – adsorpcja zmiennociśnieniowa,
- TSA – adsorpcja zmiennotemperaturowa,
- PTSA – adsorpcja zmiennociśnieniowa i zmiennotemperaturowa,
- VSA/VPSA – próżniowa adsorpcja zmiennociśnieniowa.

Kontrola warunków procesu adsorpcji umożliwia dostosowanie adsorbentów i ciśnień do adsorbentu. Ponadto regeneracyjność adsorbentów, umożliwia cykliczną, wieloetapową pracę. Oprócz wielu zalet adsorpcji, istnieją również pewne wady, takie jak konieczność zapewnienia wysokiej szczelności układu (szczególnie, gdy stosowane są techniki regeneracji próżniowej, takie jak VSA lub VPSA), obróbki strumienia zasilającego, osuszanie gazu (w przypadku technik PSA/VSA/VPSA wilgoć negatywnie wpływa na skuteczność separacji, szczególnie w przypadku sorbentów hydrofilowych), częste działanie zaworów elektromagnetycznych, zależność stężenia CO₂ w gazie zasilającym od czystości produktu, a także szybkości odzysku.

Do tej pory przeprowadzono wiele badań laboratoryjnych i pilotowych na temat separacji CO₂ ze spalin [148-152] z wykorzystaniem różnego rodzaju adsorbentów. Wybrane wyniki badań wychwytu CO₂ zebranych z instalacji adsorpcyjnych wykorzystujących techniki VPSA, zestawiono w Tabeli 4.

Przeprowadzona analiza wskazuje na badanie różnych konfiguracji procesu, adsorbentów oraz zakresów ciśnień. Wynika to z faktu, że proces VPSA jest jedną z najbardziej obiecujących technologii separacji gazów, która pozwala na efektywne usuwanie CO₂ z mieszanin gazowych dzięki zastosowaniu zmiennych ciśnień, co zwiększa selektywność i efektywność adsorpcji [153].

Liu i Wang [154] przeprowadzili separację metodą VPSA sześćoetapową, dla ciśnień 50 mbar, otrzymując CO₂ o czystości 85%, ze stopniem odzysku 79%, która znajduje się w Taejon, w Korei.

Grande i inni [155] przedstawili separację VPSA dwuetapową z wykorzystaniem węgla aktywnego do wychwytu CO₂ z suchych spalin zawierających 15% CO₂.

Park i Beum [156] zastosowali zeolit 13X do odzysku CO₂ przy niższej zawartości ditlenku węgla w spalinach 10,5% i wyższym ciśnieniu ~67mbar.

Tabela 4. Badania wychwytu CO₂ metodą VPSA ze spalin na podstawie danych literaturowych [155-163]

Typ badań	Typ procesu	Parametry procesu	Zastosowany adsorbent	Zawartość CO ₂ [%]	Warunki desorpcji [kPa _{abs}]	Czystość CO ₂ [%]	Odzysk CO ₂ [%]	Zużycie energii [kJ/kgCO ₂]	Lit.
LABORATORYJNE	VPSA	3-cykle 7-etapów	zeolit 5A	15	5,5	85	79	2370	[154]
	VPSA	3-cykle, 2-etapy	zeolit 5A	15	-	98	69	645,7	[155]
	VPSA	2-etapy VPSA	węgiel aktywny	15	5 10	96,4 95,36	80,42 73,62	723,19 831,53	[153]
	VPSA	-	zeolit 13X	10,5	6,67	50-70	30-90	-	[156]
	VPSA	4-cykle VPSA	węgiel aktywny, zeolit 13X	13,8	-	63	88	-	[157]
PILOTOWE	DR-VPSA	4-cykle	węgiel aktywny zeolit 13X	12-15	14-16	70-85	80-95	-	[157- 161]
	VPSA	3-cykle, 8-etapów	zeolit 13X	15	7-8	73-82,3	84,7- 95,2	1790-2140	[162]
	pilotowa instalacja VPSA	-	zeolit 5A	15	5,5	85	79	2,370	[154]

W testowanych laboratoryjnych jednostkach adsorpcyjnych, głównie stosowano węgiel aktywny i zeolit 13X [154-157]. Wysokoporowata struktura adsorbentów ditlenku węgla jak i ich regeneracyjność są kluczowe dla szybkich, zmiennych cykli potrzebnych do wychwytu CO₂ z różnych punktowych źródeł takich jak elektrownie. Niestety, dużym utrudnieniem jest wysoka zawartość wody w większości strumieni gazów spalinowych pochodzących z różnych procesów przemysłowych, co wymusza selektywność adsorbentów względem gazów (adsorpcję CO₂ i obojętność względem pary wodnej).

Kluczową zaletą technologii wychwytu CO₂ ze spalin metodą adsorpcji jest możliwość wysokiego odzysku CO₂ przy niskich kosztach separacji.

Zastosowanie metody adsorpcyjnej do usuwania dużych ilości CO₂ z elektrowni wymagają intensywnych testów na dużą skalę.

Pierwsza testowa instalacja pilotowa powstała na początku lat 90. XX wieku w Japonii, dzięki przedsiębiorstwu Tohoku Electric Power Co inc. i grupę przedsiębiorstw Mitsubishi Heavy Industries. Testy na adsorbencie zeolitowym zostały przeprowadzone z strumienia gazu wynoszącego 1700 Nm³/h pochodzącego z jednostki opalanej węglem o mocy 100 MW.

Pilotowa jednostka adsorpcji VPSA została wybudowana w Chinach (Szanghaj) Po usunięciu pary wodnej ze spalin, następuje adsorpcja na tlenku glinu. Ditlenek węgla jest usuwany w dwóch jednostkach VPSA. Zastosowano płukanie ditlenkiem węgla, co pozwoliło na usunięcie współadsorbującego azotu i uzyskanie CO₂ o wyższym stopniu czystości. Ciśnienie desorpcji wynosiło 7-8 kPa [163].

W Polsce przeprowadzono testy na demonstracyjnej instalacji pilotowej w technologii DR-VPSA w ramach Programu Strategicznego [161,164]. Mobilna instalacja pilotowa została podłączona do kotła fluidalnego o parametrach nadkrytycznych. Testy pilotowe, poprzedzone zostały testami laboratoryjnymi, które umożliwiły dobór odpowiednich parametrów procesu. Instalacja zlokalizowana jest w sąsiedztwie chłodni kominowej, do której kanałem spalin poddawane są spaliny z kotła. Spaliny pochodzące z jednostki węglowej są wstępnie oczyszczane przed wprowadzeniem do sekcji separacji dwutlenku węgla DR-VPSA. Połączenie instalacji z kanałem spalin i kolektor odprowadzający gaz po procesie adsorpcji, z instalacji z powrotem do ciągu spalin [165].

Mimo tak rozległych badań nad technologią VPSA, wciąż konieczne są dalsze prace nad poprawą efektywności procesu poprzez rozwój nowych, bardziej selektywnych i odpornych na wilgoć adsorbentów. Opracowanie materiałów o wyższej pojemności adsorpcyjnej i większej odporności na działanie wilgoci mogłoby znacznie obniżyć koszty wychwytu CO₂ i zwiększyć jego skuteczność. Ponadto, optymalizacja parametrów operacyjnych, takich jak ciśnienie i temperatura desorpcji, może przyczynić się do poprawy wydajności separacji CO₂ oraz zmniejszenia zużycia energii w procesie regeneracji adsorbentu. Stąd dalsze badania nad innowacyjnymi materiałami i strategiami adsorpcyjnymi pozostają kluczowe dla przyszłego rozwoju tej technologii.

2.4. ADSORBENTY DITLENKU WĘGLA

W wychwycie CO₂ ze spalin metodą adsorpcyjną, bardzo istotny jest dobór odpowiednich adsorbentów. Efektywny adsorbent powinien cechować się wysoką selektywnością oraz dużą pojemnością adsorpcyjną [166]. Selektywność zależy zarówno od pojemności równowagowej, na którą wpływa powierzchnia właściwa (istotna dla ilości pochłanianych składników), jak i od właściwości kinetycznych, które określają szybkość transportu cząsteczek do miejsc adsorpcji. Ważne są również dobre właściwości mechaniczne adsorbentu, takie jak wytrzymałość i odporność na ścieranie [167-168].

Z punktu widzenia ekonomicznego kluczową rolę odgrywa koszt produkcji materiałów adsorbujących.

Główne adsorbenty proponowane do wychwyty CO₂ scharakteryzowano w tabeli 5.

Tabela 5. Zalety i wady adsorbentów ditlenku węgla [169-173]

Adsorbent	Zaleta	Wada
Zeolity	-wysoce monodispersyjny -tanie w produkcji -średnia wydajność	-wysoka higroskopijność -trudne warunki regeneracji
Materiały krzemianowe	-niskie temperatury adsorpcji i desorpcji -niska higroskopijność -duże powierzchnie adsorpcyjne	-duże straty energii -niska adsorpcja do 11% -skomplikowany proces budowy
Struktury metaloorganiczne (MOF)	-duża powierzchnia właściwa -niskie temperatury procesu desorpcji	-drogie w produkcji -wrażliwość na wilgoć -wrażliwość na wysokie temperatury
Biowęgiel	-przyjazne dla środowiska -niskie koszty produkcji -średnia wydajność	-kruchość -trudność w procesie monodispersyjności -nieodporność na wilgoć -przewaga makroporów nad mikroporami
Węgiel aktywny	-dobrze rozwinięta powierzchnia właściwa zarówno makro- jak i mikro- -tanie w produkcji -wysoka zdolność sorpcyjna	-wrażliwość na zmiany temperatury -trudność w procesie monodispersyjności
Aminy	-wysoka selektywność względem ditlenku węgla-odporność na parę wodną	-potencjalna degradacja chemiczna -wysokie koszty produkcji
Bioadsorbenty	-niskie koszty produkcji -wysoka wydajność -wysoka regeneracyjność -wysoka monodispersyjność	- trudność w procesie aktywacji

Węgłe aktywne oraz zeolity wyróżniają się niskim kosztem produkcji i dobrą pojemnością adsorpcyjną, co czyni je atrakcyjnymi wyborami w zastosowaniach przemysłowych. Niemniej jednak, ich podatność na wilgoć oraz trudności związane z regeneracją mogą stanowić istotne ograniczenia.

Materiały krzemianowe i struktury metaloorganiczne (MOF) oferują obiecujące parametry adsorpcyjne, zwłaszcza pod względem powierzchni właściwej i niskiej temperatury desorpcji, jednak ich wysoka energochłonność oraz koszty produkcji utrudniają ich szersze wdrożenie. Podobnie biowęgiel, choć przyjazny dla środowiska i tani, charakteryzuje się kruchością oraz ograniczoną odpornością na wilgoć.

Warto również zwrócić uwagę na aminy oraz bioadsorbenty, które wykazują wysoką selektywność i dobre właściwości regeneracyjne, ale ich ograniczeniem są koszty oraz proces aktywacji.

Podsumowując, obecnie stosowane adsorbenty mają wiele zalet, lecz każde rozwiązanie wiąże się z pewnymi kompromisami. Dlatego kluczowe jest dalsze prowadzenie badań nad nowymi, bardziej efektywnymi materiałami, które łączyłyby wysoką selektywność i pojemność adsorpcyjną z odpornością na warunki operacyjne oraz niskimi kosztami produkcji [171].

Tabela 6 zawiera porównanie pojemności sorpcyjnych względem CO₂ bioadsorbentów zestawionych w tabeli 3 [93-113].

Tabela 6. Porównanie zdolności adsorpcji CO₂ dla wybranych bioadsorbentów

Bioadsorbent	Powierzchnia właściwa [m ² /g]	Pojemność sorpcyjna względem CO ₂ w 273 K/1 bar [mgCO ₂ /g _A]	Pojemność sorpcyjna względem CO ₂ w 298 K/1 bar [mgCO ₂ /g _A]	Inne warunki adsorpcji CO ₂ : temperatura, ciśnienie, wychwyt [mgCO ₂ /g _A]	Lit.
FUSY Z KAWY					
HC-Co	801	-	-	131,8 Temp.50°C Ciśnienie:10 kPa	[93]
AC-Co	534	-	-	119 Temp.50°C Ciśnienie :10kPa	[93]
CG800-1	1692	318	195	26,7 Temp.50°C Ciśnienie :10 kPa	[94]
NCLK-3	840	206	131,4	-	[95]
CG 700 2-1	1624	331	193,5	112,1 Temp.50°C Ciśnienie:-	[96]
SKORUPA ORZECHA KOKOSOWEGO					
CACM28	1295	150	-	-	[97]
NC-650-4	1687	306	210	-	[98]
CN-600-3	1034	224	162	-	[99]
Cnut- 3.5 h	1327	245	170	-	[100]
PALMA AFRYKAŃSKA					
PACM32	1300	142	-	-	[97]
MZn48FAL	587	198	-	-	[101]
GACA	634	329	-	-	[102]
ACCu3-1073	638	214	-	-	[103]
ŁUSKI RYŻOWE					
CAC-5	1495	255	161	-	[104]
PC3-780	2695	273	162	-	[105]
RAC	927	-	-	56,5 Temp.30°C, Ciśnienie: -	[106]
NASIONA DAKTYLI					
ADS-900-OPT-1H	723	-	128	81 Temp.30°C, Ciśnienie: -	[107-108]
HTC-PDS_KOH_1	1906	-	238	-	[109]
AC-2.5-600	1033	-	95,5	-	[110]
Inne odpady					
Skórki granatu	2144	242	159	-	[111]
Skórki marchwi	1379	247	185	-	[112]
Liście paproci	1593	200	180	-	[112]
Łodygi bawełny	2695	302	186	-	[113]

Jak wynika z tabeli 6 pojemność sorpcyjna względem CO₂ różnych bioadsorbentów zależy od warunków prowadzenia procesu adsorpcji.

Najwyższą pojemność sorpcyjną względem ditlenku węgla w temperaturze 273 K, wynoszącą 318 mgCO₂/g_A, miał bioadsorbent otrzymany z fusów kawy (CG800-1), a najniższą wynoszącą 142 mgCO₂/g_A bioadsorbent z palmy afrykańskiej (PACM32). Najwyższa pojemność sorpcyjna względem CO₂ w temperaturze 298 K została osiągnięta przez bioadsorbent otrzymany z nasion daktyli (HTC-PDS_KOH_1-238 mgCO₂/g_A).

Zastosowanie innych warunków adsorpcji, takich jak temperatura 50°C i ciśnienie 10 kPa, w przypadku fusów z kawy (HC-Co i AC-Co), pokazuje, że w takich warunkach, te materiały osiągają odpowiednio do 131,8 i 119 mgCO₂/g_A [93]. Zastosowane w literaturze [93,94,96,106] inne warunki adsorpcji, tj. ciśnienie i temperatura nie wpłynęły znacząco na wyniki pojemności sorpcyjnej względem CO₂.

Jak wynika z danych literaturowych [93-113] uzyskiwane przez badaczy wysokie wartości pojemności sorpcyjnych względem CO₂ bioadsorbentów z bioodpadów, wskazują na duży potencjał tych materiałów w kierunku wychwytu CO₂ w instalacjach adsorpcyjnych.

Wykorzystanie bioadsorbentów do wychwytu CO₂ stanowi obiecujące rozwiązanie, które może przyczynić się do efektywnego zarządzania odpadami oraz wpisuje się w założenia gospodarki o obiegu zamkniętym. Wykorzystanie bioodpadów jako surowców do produkcji bioadsorbentów oferuje podwójną korzyść – zmniejszenie ilości odpadów oraz wprowadzenie odpadu z powrotem na rynek. Przedstawione w tabeli 6 bioadsorbenty otrzymane z bioodpadów, dzięki swoim właściwościom sorpcyjnym, wykazują duży potencjał w procesach separacji i wychwytu CO₂, co czyni je atrakcyjnymi materiałami do dalszych badań i zastosowań w praktyce przemysłowej. Skuteczność bioadsorbentów nie ogranicza się tylko do zdolności adsorpcji CO₂, ale także stabilnych warunków podczas pracy jak również umożliwienie pełnej regeneracji [174]. Przyszłe badania powinny koncentrować się na ocenie trwałości bioadsorbentów oraz opracowaniu efektywnych i ekonomicznych metod ich regeneracji, co pozwoli na zapewnienie ich długotrwałego i zrównoważonego wykorzystania w procesach adsorpcji [175].

3. PODSUMOWANIE PRZEGLĄDU LITERATURY

Zastosowanie bioodpadów do produkcji bioadsorbentów to innowacyjne rozwiązanie, które przyczynia się do redukcji ilości składowanych odpadów, ograniczając degradację gleby, emisję metanu i CO₂ oraz zanieczyszczenie wód gruntowych. Procesy karbonizacji i aktywacji umożliwiają efektywne przekształcenie bioodpadów w wysokowartościowe materiały węglowe – bioadsorbenty.

Karbonizacja polega na termicznej dekompozycji bioodpadów w warunkach beztlenowych, prowadząc do powstania biowęgla o wysokiej zawartości węgla [17]. Następnie, w procesie aktywacji (chemicznej lub fizycznej), struktura porów zostaje rozwinięta, co znacząco zwiększa powierzchnię właściwą i poprawia zdolności adsorpcyjne materiału. Obiecujące w tym zakresie są metody chemicznej aktywacji, zwłaszcza przy użyciu wodorotlenku potasu (KOH), które sprzyjają rozwinięciu mikroporowatości i zwiększeniu efektywności adsorpcyjnej, zwłaszcza w kontekście wychwytu CO₂ [91,92].

Obecnie stężenie dwutlenku węgla w atmosferze osiągnęło krytyczny poziom, przekraczając 422 ppm, co stanowi najwyższy poziom w historii pomiarów atmosferycznych [115]. Wzrost ten jest wynikiem intensywnej działalności przemysłowej, spalania paliw kopalnych oraz wyłesiania. Wysokie stężenie CO₂ przyczynia się do globalnego ocieplenia oraz zmian klimatycznych, co podkreśla pilną potrzebę opracowania skutecznych metod jego usuwania z atmosfery i gazów spalinowych.

W literaturze znaleźć możemy szereg propozycji wykorzystania bioadsorbentów jako alternatywy dla tradycyjnych adsorbentów [1,98,13,18]. Ich główne zalety to:

- **niski koszt produkcji** wynikający z wykorzystania bioodpadów,
- **duża powierzchnia właściwa i mikroporowata struktura**, umożliwiające skuteczną adsorpcję CO₂,
- **hydrofobowość**, zapewniająca odporność na wilgoć i stabilność działania w trudnych warunkach przemysłowych,
- **biodegradowalność i ekologiczny charakter**, co czyni je zrównoważonym rozwiązaniem.

Nie sprawdzono do tej pory jednak kompleksowo właściwości powierzchni bioadsorbentów oraz zmian zachodzących w trakcie procesów karbonizacji i aktywacji. Dotychczasowe badania [93-113] często koncentrują się na wybranych aspektach – fizykochemicznych lub adsorpcyjnych – co utrudnia pełne zrozumienie ich potencjału.

W związku z tym konieczne jest przeprowadzenie szczegółowych badań nad nowymi, dotychczas niewykorzystywanymi bioodpadami jako surowcami do produkcji bioadsorbentów oraz monitoring zmian ich właściwości na każdym etapie procesu – od surowca wyjściowego, przez biowęgle, aż po gotowe bioadsorbenty. Takie podejście pozwoli na optymalizację procesów syntezy oraz poprawę efektywności adsorpcyjnej materiałów. Ponadto istotne jest prowadzenie długoterminowych badań nad stabilnością bioadsorbentów w wielokrotnych cyklach adsorpcji/desorpcji, co umożliwi ocenę ich przydatności do zastosowań w rzeczywistych warunkach przemysłowych.

4. TEZY, CELE I ZAKRES PRACY

Ilość produkowanych odpadów wymusza konieczność ich zagospodarowania co jest celem gospodarki obiegu zamkniętego dążącej do zmniejszenia zużycia zasobów naturalnych i zrównoważonego rozwoju. Innym rosnącym problemem są zmiany klimatyczne, głównie przez zwiększającą się ilość CO₂ uwalnianego ze spalin, co prowadzi do globalnego ocieplenia i zakłóceń w ekosystemach oraz ekstremalnych zjawisk pogodowych na całym świecie.

W związku z tym poszukuje się efektywnych rozwiązań do walki ze zmianami klimatycznymi. W kontekście ograniczenia emisji CO₂, poza zwiększaniem efektywności energetycznej, zwiększaniu udziału OZE, na uwagę zasługują technologie wychwytu CO₂, proponowane przez Komisję Europejską w Europejskim Zielonym Ładzie [176].

Wśród metod usuwania CO₂ ze spalin na szczególną uwagę zasługuje technika próżniowej adsorpcji zmiennociśnieniowej (VPSA). Kluczowy wpływ na efektywność procesu adsorpcji ma rodzaj stosowanego adsorbentu. GOZ promuje materiały uzyskane z substratów wtórnych, wśród których coraz większą popularność zyskują bioadsorbenty z uwagi na niskie koszty produkcji oraz właściwości sorpcyjne. W niniejszej rozprawie doktorskiej skupiono się na otrzymaniu efektywnych bioadsorbentów do usuwania CO₂ ze spalin przy zastosowaniu techniki VPSA.

Wobec powyższego sformułowano następujące tezy pracy doktorskiej:

- 1) Istnieje możliwość modyfikacji bioodpadów w efektywny materiał adsorpcyjny na drodze karbonizacji i chemicznej aktywacji, a tym samym zagospodarowania ich znacznej ilości.
- 2) Bioadsorbenty mogą znaleźć zastosowanie do usuwania CO₂ ze spalin metodą adsorpcyjną VPSA przyczyniając się tym samym do ograniczenia emisji tego gazu do atmosfery.

Wobec tak postawionych tez określono następujące cele pracy:

- 1) Otrzymanie bioadsorbentów na drodze karbonizacji i chemicznej aktywacji wybranych bioodpadów.
- 2) Określenie efektywności wytworzonych bioadsorbentów do usuwania CO₂ ze spalin metodą adsorpcyjną VPSA.

W związku z tak określonymi celami, zakres prac obejmował:

- 1) Ustalenie kryteriów wyboru bioodpadów do otrzymywania bioadsorbentów.
- 2) Selekcja bioodpadów do wytwarzania bioadsorbentów wraz z analizą ich dostępności.

- 3) Charakterystykę właściwości fizykochemicznych wybranych bioodpadów (wyznaczenie składu chemicznego, porowatości, powierzchni właściwej, morfologii, struktury, krystaliczności oraz właściwości powierzchniowych).
- 4) Przekształcenie wybranych bioodpadów w biowęgle na drodze ich karbonizacji.
- 5) Analizę właściwości fizykochemicznych otrzymanych biowęgla (wyznaczenie składu chemicznego, porowatości, powierzchni właściwej, morfologii, struktury, krystaliczności oraz właściwości powierzchniowych).
- 6) Aktywację chemiczną otrzymanych biowęgla (celem otrzymania efektywnych bioadsorbentów).
- 7) Analizę właściwości fizykochemicznych otrzymanych bioadsorbentów (wyznaczenie składu chemicznego, porowatości, powierzchni właściwej, morfologii, struktury, krystaliczności oraz właściwości powierzchniowych).
- 8) Wyznaczenie pojemności równowagowej CO₂ otrzymanych bioadsorbentów w zależności od ciśnienia cząstkowego CO₂ i temperatury procesu.
- 9) Badania efektywności usuwania CO₂ metodą TGA-Vacuum symulującą proces wychwytu CO₂ metodą adsorpcyjną VPSA.
- 10) Wyznaczenie pojemności równowagowej: CO₂, O₂, N₂ i H₂O dla wybranego bioadsorbentu.

Innowacyjnymi elementami pracy są:

- 1) Zastosowanie bioodpadów niewykorzystywanych do produkcji bioadsorbentów CO₂: fusy z zielonej kawy, obierki z ziemniaka czy zielone łupiny orzechów włoskich.
- 2) Przeprowadzenie monitoringu syntezy bioadsorbentów poprzez szczegółową analizę właściwości fizykochemicznych próbek na poszczególnych etapach procesu modyfikacji. Badania właściwości fizykochemicznych przeprowadzono dla: (1) materiałów wyjściowych – bioodpadów, (2) materiałów po procesie karbonizacji – biowęgla oraz (3) materiałów po procesie aktywacji – bioadsorbentów. Pozwoliło to na ocenę zmiany składu chemicznego, porowatości, powierzchni właściwej, morfologii, struktury, krystaliczności oraz właściwości powierzchniowych podczas prowadzonej modyfikacji. Dostarczyło tym samym wielu cennych informacji o procesie transformacji bioodpadu w bioadsorbent. Jest to szczególnie istotne wobec braku informacji na temat w literaturze przedmiotu. Naukowcy [33-41] skupiają się na badaniu właściwości fizykochemicznych już otrzymanych bioadsorbentów

nie odnosząc się do właściwości fizykochemicznych powstających pośrednio (po procesie karbonizacji) biowęgla oraz wyjściowych substratów, czyli bioodpadów.

- 3) Przeprowadzenie testów VPSA na wytworzonych, innowacyjnych bioadsorbentach celem oceny ich właściwości regeneracyjnych i stabilności pracy w wieloetapowych cyklach adsorpcji/desorpcji i tym samym pozwalające na ocenę możliwości wykorzystania bioadsorbentów w rzeczywistych warunkach pracy elektrowni w adsorpcyjnej instalacji VPSA.

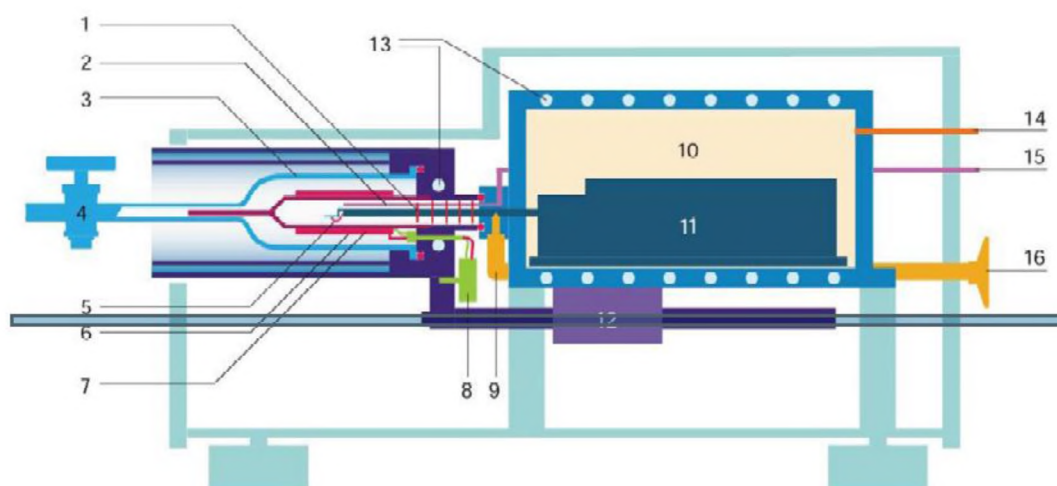
5. CHARAKTERYSTYKA METOD BADAWCZYCH

5.1. STANOWISKA BADAWCZE

W badaniach wykorzystano analizator termograwimetryczny TGA/SDTA 851^e oraz układ TGA-Vacuum (połączenie wyżej wymienionego analizatora termograwimetrycznego z pompą próżniową). Analizator termograwimetryczny wykorzystano do badania zmiany masy próbek w funkcji temperatury, w celu określenia stabilności termicznej bioodpadów, biowęgli i bioadsorbentów. Posłużył on także do badania właściwości sorpcyjnych względem CO₂ badanych materiałów na każdym etapie ich modyfikacji. Z kolei układ TGA-Vacuum umożliwił ocenę właściwości sorpcyjno-desorpcyjnych względem CO₂ otrzymanych bioadsorbentów, symulując separację gazów techniką VPSA.

5.1.1. Analizator termograwimetryczny TGA/SDTA 851^e

Analiza termograwimetryczna, jest jedną z fundamentalnych technik analitycznych stosowanych w badaniach chemicznych i materiałowych. Budowę analizatora termograwimetrycznego TGA/SDTA 851^e przedstawiono na rysunku 8, zaś parametry pracy w tabeli 7.



Rysunek 8. Przekrój analizatora termograwimetrycznego TGA/SDTA 851^e

(1)Przegrody, (2)Przewód gazu reakcyjnego, (3)Płaszcz ochronny, (4) Zawór odcinający wylot gazu, (5) Czujnik temperatury próbki, (6) Grzałka, (7) Czujnik temperatury pieca, (8) Złącze elektryczne, (9) Przewód gazu do pompy próżniowej, (10) Termostat mikrowagi, (11) Prowadnice mikrowagi, (12) Silnik otwierający komorę pieca, (13) Wymiennik ciepła, (14) Wlot gazu ochronnego, (15) Wlot gazu reakcyjnego, (16) Króciec przyłączeniowy do pompy próżniowej.

W tabeli 7 podane zostały parametry techniczne analizatora termograwimetrycznego TGA/SDTA 851^e, który umożliwia precyzyjne badanie zmian masy próbek w funkcji temperatury. Urządzenie charakteryzuje się szerokim zakresem pracy do 1600°C, wysoką dokładnością pomiaru ($\pm 0,25^\circ\text{C}$) oraz wyjątkową rozdzielczością masy wynoszącą 0,1 μg , co czyni je idealnym narzędziem do analizy procesów termicznych i stabilności materiałów.

Tabela 7. Parametry analizatora termograwimetrycznego TGA/SDTA 851°

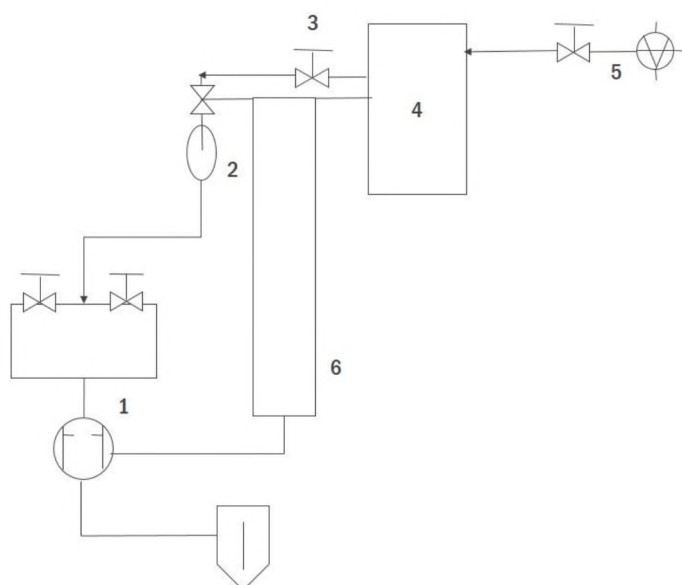
PARAMETR	WARTOŚĆ
temperatura	$\leq 1600^{\circ}\text{C}$
dokładność	$\pm 0,25^{\circ}\text{C}$
powtarzalność	$\pm 0,15^{\circ}\text{C}$
zakres pomiarowy	$\leq 1\text{g}$
rozdzielczość	$0,1\mu\text{g}$

Uzyskane w trakcie badań krzywe termograwimetryczne (TG) przedstawiają zmiany masy próbki w funkcji czasu i temperatury, umożliwiając identyfikację procesów takich jak odparowanie, dekompozycja czy utlenianie. Próbkę umieszczano w tyglu na ramieniu termowagi, po czym realizowano proces wg. ustalonej konfiguracji, tzw. metodyki. Podczas badań uzyskano krzywe TG i DTG. Krzywe DTG, będące pochodną krzywych TG, pokazują szybkość zmian masy próbki i pozwalają precyzyjnie określić punkty, w których utrata masy zachodziła z największą szybkością. Otrzymane wyniki skorygowano o tzw. ślepą próbę (krzywą dla pustego tygla w identycznych warunkach pomiarowych).

Eksperymenty prowadzono w różnych temperaturach, przy zastosowaniu różnych mieszanin gazowych symulujących spaliny kotłowe.

5.1.2. Układ TGA-Vacuum

Badania sorpcji/desorpcji CO₂ oraz cyklicznej regenerowalności bioadsorbentów prowadzono w układzie TGA-Vacuum, w warunkach próżni, symulującym działanie techniki VPSA. Procedurę procesu adsorpcji realizowano jak dla układu TGA/SDTA 851°. Proces desorpcji (regeneracji bioadsorbentów) prowadzono przy braku przepływu gazu, przy ściśle ustalonej wartości podciśnienia. Stanowisko do badań procesu regeneracji bioadsorbentów przy użyciu próżni przedstawiono na rysunku 9.



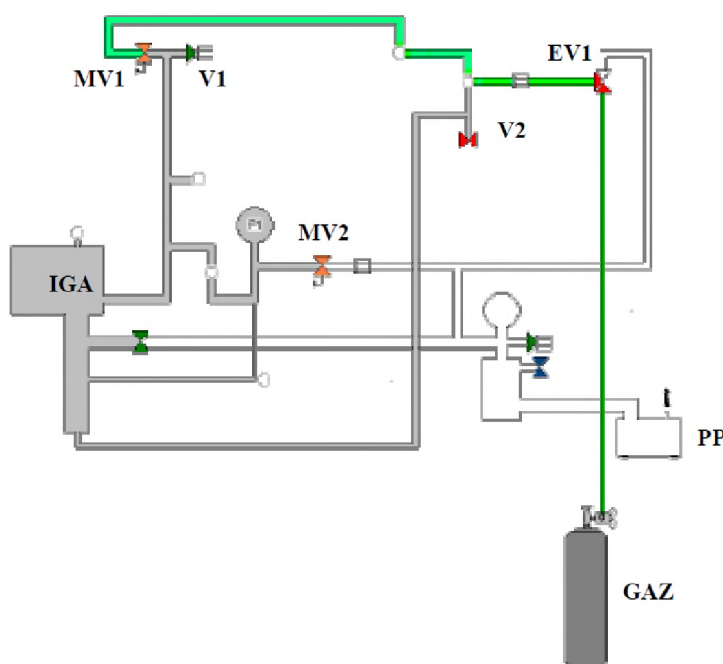
Rysunek 9. Schemat stanowiska TGA-Vacuum

Opis elementów stanowiska TGA-Vacuum:

1. **Pompa próżniowa** - kluczowy element umożliwiający osiągnięcie niskiego ciśnienia.
2. **Pułapka kriogeniczna** - służąca do kondensacji i wychwyty pary wodnej oraz zapobiegania ich resorpcji.
3. **Układ sterowania ciśnieniem** - umożliwia dokładne ustawienie i utrzymanie wymaganych parametrów ciśnieniowych podczas desorpcji.
4. **Termograwimetr Mettler TGA/SDTA 851^e**.
5. **Zestaw zaworów** - zawór odpowietrzający oraz inne zawory sterujące przepływem gazów, które zapewniają precyzyjne kontrolowanie warunków procesu.
6. **Sterownik** – zapewnia utrzymanie odpowiednich wartości podciśnienia.

5.1.3. Wysokociśnieniowy analizator grawimetryczny IGA

Analizator grawimetryczny (IGA – Intelligent Gravimetric Analyser) firmy Hiden Isochema, przedstawiony na rysunku 10 umożliwia przeprowadzenie procedury pomiarowej związanej z wyznaczaniem izoterm adsorpcji gazów i par na dowolnym adsorbencie stałym lub ciekłym.



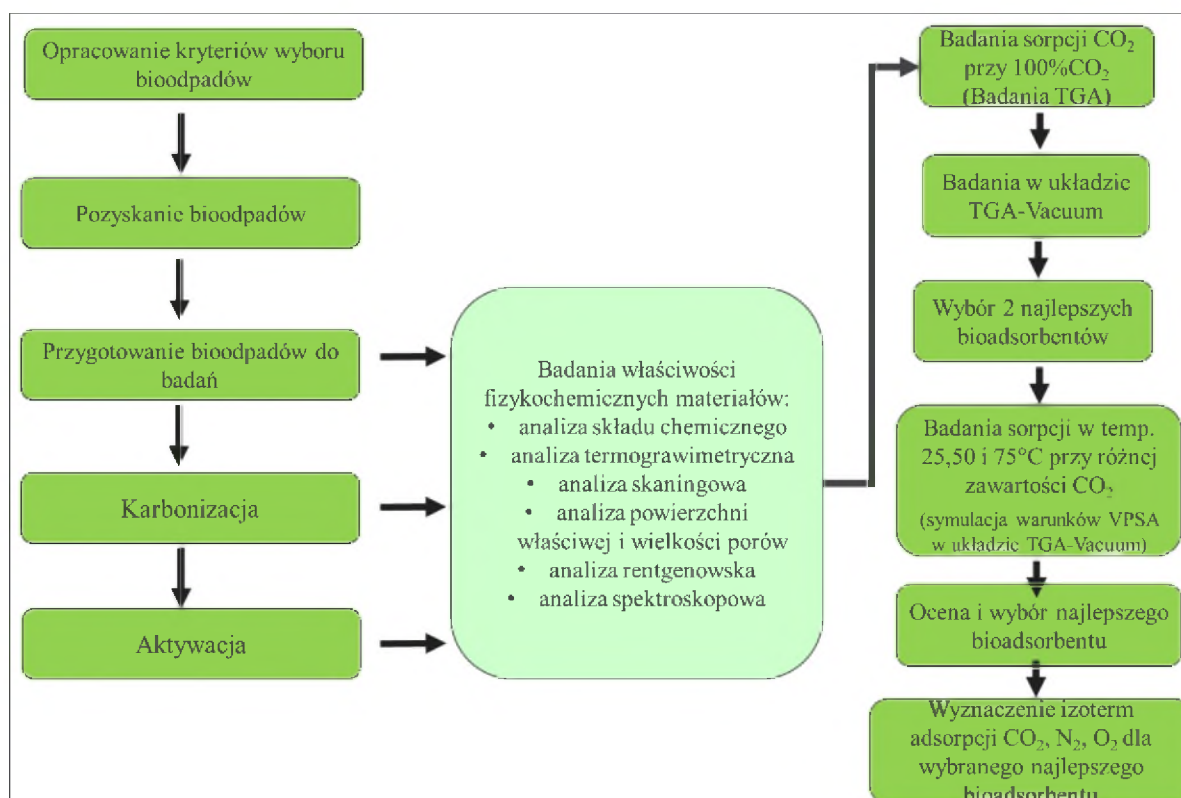
Rysunek 10. Analizator grawimetryczny Hiden –
schemat doprowadzania i odprowadzania gazu

IGA – analizator grawimetryczny, PP – pompa próżniowa, GAZ – butla z gazem, MV1 – zawór dolotowy, MV2 – zawór wylotowy, EV1 – zawór trójdrożny, V1 – zawór bezpieczeństwa, V2 – zawór dolotowy dla powietrza atmosferycznego.

W komorze analizatora grawimetrycznego znajduje się elektroniczna mikrowaga, zawór dolotowy (MV1) i wylotowy (MV2) oraz elektroniczne układy sterujące. Rozdzielczość pomiarowa mikrowagi wynosi $\pm 0,2 \mu\text{g}$. Gaz doprowadzany jest z butli. Mikrowaga oraz układ kontroli ciśnienia są w pełni termostatowane. Wahania temperatury w układzie nie przekraczają $\pm 0,2^\circ\text{C}$. Pomiary są całkowicie zautomatyzowane i sterowane przez oprogramowanie. Oprogramowanie monitoruje osiągnięcie stanu równowagi, określając na bieżąco wartość asymptotyczną dla krzywej sorpcji. Pomiar danego punktu izotermy kończył się, gdy zmierzona zmiana masy próbki osiągała 99,8 % prognozowanej wartości asymptotycznej lub czas pomiaru dla danego punktu przekroczył 60 minut. Kiedy ciśnienie w reaktorze osiągało maksymalną zadaną wartość, rozpoczynał się proces jego obniżania z zadanym krokiem, rejestrowane były krzywe desorpcji oraz odpowiednie wartości równowagowe.

5.2. PROCEDURY BADAWCZE

Procedury badawcze obejmujące syntezę, analizę bioodpadów, biowęgla i bioadsorbentów, ocenę ich właściwości sorpcyjnych jak również właściwości sorpcyjno-desorpcyjnych w warunkach symulujących układ VPSA przedstawiono na rysunku 11.



Rysunek 11. Schemat procedur badawczych

5.2.1. Wybór bioodpadów do syntezy bioadsorbentów

Wybór odpowiednich materiałów do produkcji bioadsorbentów jest kluczowy do uzyskania wysokiej jakości produktów o odpowiednich właściwościach sorpcyjnych. Bioadsorbenty mogą być produkowane z różnych rodzajów biomasy i odpadów organicznych. Wybór materiału zależy od jego dostępności, kosztów, właściwości chemicznych oraz zdolności do przekształcenia w bioadsorbent.

W trakcie badań dokonano wyboru kryteriów, które posłużyły do wyboru odpowiednich bioodpadów do procesu wytwarzania bioadsorbentów. Wybór materiałów był oparty na krytycznym przeglądzie literatury naukowej, uwzględniającym zarówno aspekty praktyczne, jak i dostępność surowców. Kluczowym kryterium była dostępność bioodpadów w dużych ilościach na terenie Europy, ze szczególnym uwzględnieniem Polski.

Dodatkowo, przy wyborze materiałów zwracano uwagę na właściwości fizyczne bioodpadów które miały kluczowe znaczenie dla procesu przekształcania w bioadsorbenty. Wybrane surowce musiały być łatwe w obróbce, co obejmuje ich zdolność do mielenia i rozdrabniania w celu uzyskania odpowiedniej wielkości ziaren. Ważnym aspektem była również możliwość ujednolicania próbek, co pozwalało na uzyskanie jednorodnego materiału

wyjściowego. Wybrane struktury bioodpadów dodatkowo sprzyjały ich łatwej mechanicznej modyfikacji, co znacząco upraszczało etap przygotowania surowców.

Przyjęte kryteria wyboru umożliwiły wyselekcjonowanie bioodpadów, które nie tylko spełniają wymogi procesowe, ale także charakteryzują się wysokim potencjałem w kontekście produkcji efektywnych bioadsorbentów do zastosowań przemysłowych.

W celu zapewnienia czystości i integralności próbek, odpady zbierano w sposób kontrolowany, eliminując ryzyko zanieczyszczenia. Rozkładano je cienką warstwą o grubości 1 cm na bibule filtracyjnej, co sprzyjało równomiernemu schnięciu. Następnie próbki przechowywano osobno w wentylowanych pojemnikach. Wybrano następujące bioodpady:

- **fusy mocno palonej kawy (High Roasted Coffee Grounds - HRoCG)** – ziarna kawy poddawane są procesowi palenia w zakresie temperatur od 220 do 225°C, z możliwością osiągnięcia 250°C. Proces ten prowadzi do uzyskania ciemnobrązowych, a w skrajnych przypadkach czarnych ziaren kawy, niemal na granicy zwęglenia. Wysokie temperatury palenia zmniejszają zawartość kofeiny i kwasowości,
- **fusy zwykłej palonej kawy (Roasted Regular Coffee Grounds - RReCG)** – ziarna kawy poddawane są procesowi palenia w temperaturze około 200°C, co pozwala na zachowanie naturalnych właściwości kawy, wysokiej kwasowości i podwyższonej zawartości kofeiny,
- **obierki ziemniaczane (Potato Peelings – PP)** - skórki ziemniaków, które są łatwo dostępne i powszechnie występują w gospodarstwach domowych oraz przemysłowych,
- **fusy herbaty (Tea Grounds – TG)** - wyparzone liście herbaty, bogate w węglowodany, często wyrzucane jako odpady, zawierają wiele cennych związków, takich jak polifenole, garbniki i mikroelementy,
- **zielone łupiny orzecha włoskiego (Green Walnut Shells – GWS)** - zielone łupiny stanowią znaczącą część masy orzecha przed jego suszeniem i obieraniem – nawet do 40-50% całkowitej wagi owocu,
- **skorupy orzecha włoskiego (Walnut Shells –WS)** - skorupy orzechów włoskich, stanowiące produkt uboczny przy produkcji orzechów, od dawna są badane pod kątem ich potencjalnych zastosowań w różnych gałęziach przemysłu,
- **fusy zielonej kawy (Green Coffee Grounds – GCG)** - zielona kawa, czyli niepalone ziarna kawy, zyskały na popularności w ostatnich latach, głównie ze względu na swoje właściwości zdrowotne. Fusy zielonej kawy, różnią się od fusów z kawy palonej większą twardością i kolorystyką.

Wybrane bioodpady cechują się wysoką dostępnością, gdyż są generowane w znacznych ilościach w Polsce, ale także i na świecie, szczególnie w przemyśle spożywczym oraz w gospodarstwach domowych, co sprawia, że ich wykorzystanie jako surowca jest ekonomicznie uzasadnione. Wybrane bioodpady poddane aktywacji chemicznej lub termicznej, przekształcają je w materiały o dużej powierzchni adsorpcyjnej. Na rysunku 12 przedstawiono zdjęcia zebranych i odpowiednio wysuszonych bioodpadów wybranych do badań.



Rysunek 12. Bioodpady wybrane do przygotowania bioadsorbentów: (a) fusy mocno palonej kawy, (b) fusy zwykłej palonej kawy, (c) obierki ziemniaków, (d) fusy herbaty, (e) zielone łupiny orzecha włoskiego oraz skorupy orzecha włoskiego, (f) fusy zielonej kawy [34]

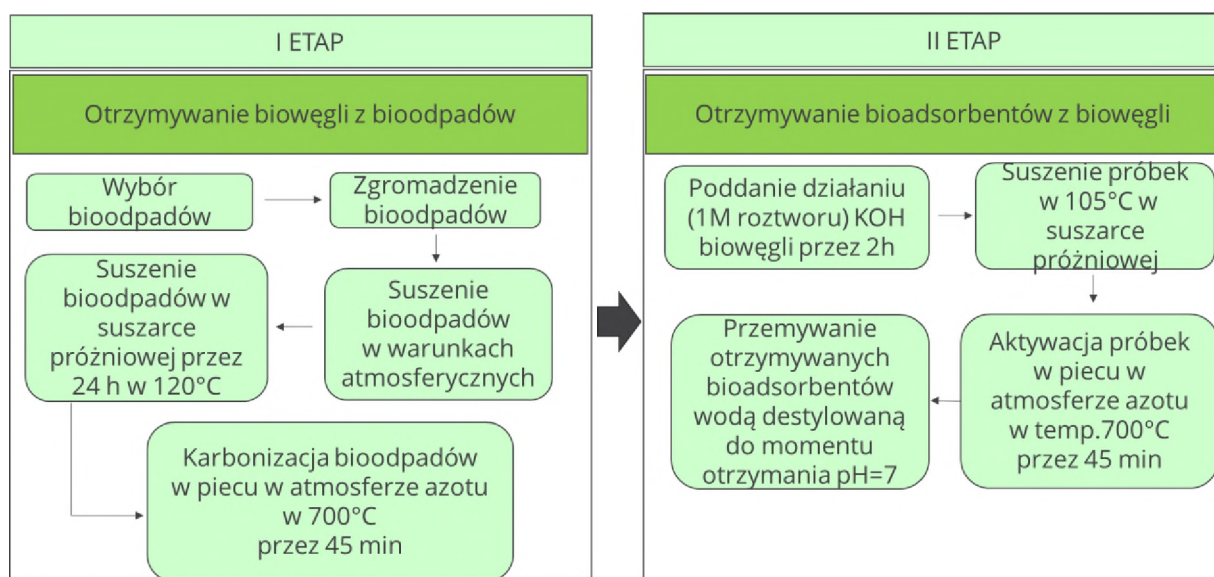
5.2.2. Otrzymywanie bioadsorbentów z bioodpadów

Proces otrzymywania bioadsorbentów z bioodpadów można podzielić na dwa etapy (I) otrzymywanie biowęgla z bioodpadów i (II) otrzymywanie bioadsorbentów z biowęgla poprzez ich modyfikację chemiczną roztworem KOH.

W etapie (I) wyselekcjonowany materiał poddany został dwukrotnemu suszeniu – najpierw w warunkach atmosferycznych, a następnie w suszarce próżniowej w temperaturze 120°C przez 24 godziny, co pozwoliło na usunięcie wilgoci i przygotowanie bioodpadów do procesu karbonizacji.

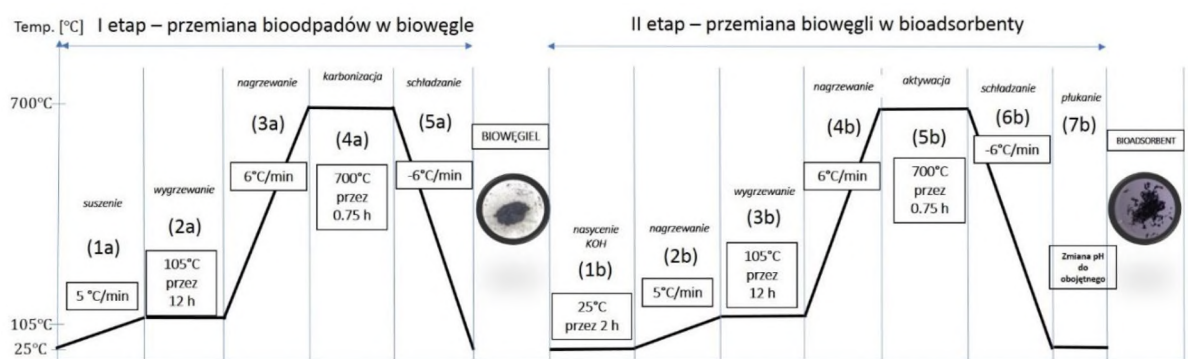
Karbonizacja bioodpadów prowadzono w atmosferze azotu, w temperaturze 700°C przez 45 minut (azot w tym procesie zapobiegał utlenianiu, a wysoka temperatura umożliwiała rozkład materii organicznej, prowadząc do powstania porowatych struktur węglowych, które są charakterystyczne dla biowęgla) [177].

Etap (II) obejmował przekształcanie biowęgla w bioadsorbenty. Najpierw biowęgle poddane zostały chemicznej aktywacji przy użyciu roztworu, wodorotlenku potasu (KOH) przez 2 godziny. Po tym etapie próbki suszono w suszarce próżniowej w temperaturze 105°C, co pozwoliło na ich stabilizację. Ostateczną aktywację termiczną przeprowadzono w atmosferze azotu, w temperaturze 700°C przez 45 minut. Kolejno bioadsorbenty były dokładnie przepłukiwane wodą destylowaną do uzyskania pH=7 w celu usunięcia pozostałości chemicznych. Przebieg obu opisanych etapów został przedstawiony na rysunku 13.



Rysunek 13. Schemat otrzymywania bioadsorbentów z bioodpadów

Na rysunku 14 przedstawiony został profil temperaturowy zastosowanych procedur syntezy bioadsorbentów. Etap I obejmuje 5 kroków: (1a) suszenie bioodpadów od temperatury 25 do 105°C z czasem nagrzewania 5°C/min, (2a) wygrzewanie odpadów w suszarce próżniowej w temperaturze 105°C przez 12 h, (3a) nagrzewanie pieca muflowego do temperatury procesu karbonizacji (700°C) z prędkością 6°C/min, (4a) karbonizację w temperaturze 700°C przez 45 min w atmosferze gazu obojętnego - azotu, (5a) schładzanie próbki do temperatury 25°C z prędkością 6°C/min. Z kolei etap II obejmuje 7 kroków: (1b) nasycanie próbki przez 2 h roztworem KOH (1 molowy roztwór KOH został dodany w stosunku 2:1 względem próbki), (2b) nagrzewanie próbki w piecu od 25 do 105°C z czasem nagrzewania 5°C, (3b) wygrzewanie próbki przez 12 h w suszarce próżniowej w temperaturze 105°C, (4b) nagrzewanie próbki do aktywacji w piecu muflowym z prędkością 6°C/min, (5b) aktywacja w temperaturze 700°C przez 45 min w atmosferze gazu obojętnego – azotu, (6b) schładzanie próbki do temperatury 25°C z prędkością 6°C/min, (7b) przemycanie wodą destylowaną otrzymanego bioadsorbentu do uzyskania obojętnego odczynu (pH=7).



Rysunek 14. Procedura otrzymywania bioadsorbentów

5.2.3. Metody charakterystyki bioodpadów, biowęgla i bioadsorbentów

Przeprowadzono następujące badania właściwości fizykochemicznych bioodpadów, biowęgla i bioadsorbentów:

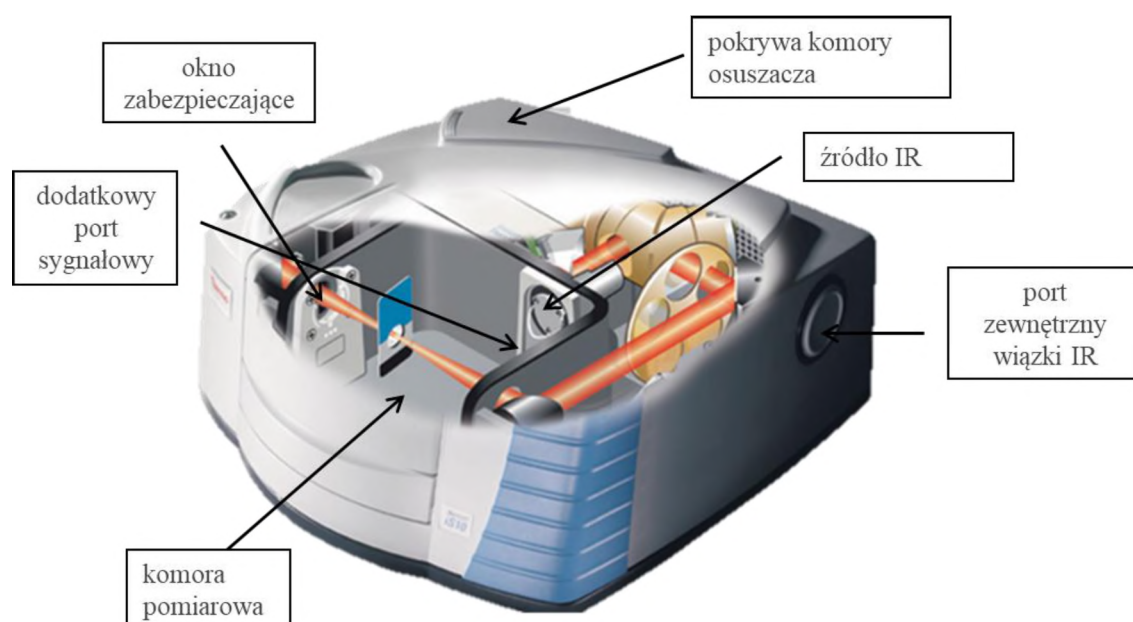
1) Skład chemiczny - obejmujący oznaczenie zawartości węgla, wodoru, azotu i siarki wykonano przy pomocy analizatora LECO Truspec CHNS. Działa on na zasadzie analizy pop rzez spalanie próbki w wysokiej temperaturze w atmosferze tlenu. Po spaleniu próbki w temperaturze powyżej 1000°C, produkty spalania, takie ditlenek węgla, woda, azot i tlenek siarki (IV), przechodzą przez zestaw precyzyjnych detektorów, które wykrywają zawartość każdego z elementów, umożliwiając dokładne obliczenie procentowej zawartości węgla, wodoru, azotu i siarki w próbce. Ilość węgla mierzy się poprzez detekcję CO₂, wodoru na podstawie pary wodnej, azotu poprzez analizę gazów azotowych, a siarkę przez detekcję tlenku siarki (IV). Cały proces jest zautomatyzowany, co sprawia, że analiza jest szybka, precyzyjna i wymaga minimalnej interwencji ze strony użytkownika. Badania przeprowadzono dla próbek w stanie suchym, rozdzielonych na cząstki poniżej 0,2 mm, zgodnie z wymaganiami normy PN-EN ISO 16948:2015-07 [178].

2) Badania (SEM) – służą do badania morfologii oraz struktury powierzchni próbek, wykonanych przy użyciu Elektronowego Mikroskopu Skaningowego (SEM) Hitachi S-3400N. Mikroskop wyposażony w detektor elektronów wtórnych (SE) oraz detektor elektronów wstecznie rozproszonych (BSE), umożliwił uzyskanie obrazów o wysokiej rozdzielczości. Próbki były skanowane przy napięciu od 5 kV do 20 kV, w zależności od wymagań konkretnego badania. Badania te pozwoliły na uzyskanie szczegółowych obrazów powierzchni próbek oraz ich mikrostruktur [179].

3) Badania powierzchni właściwej - powierzchnię właściwą próbek określona metodą niskotemperaturowej adsorpcji/desorpcji azotu przy użyciu aparatu ASAP 2010 Micropore System. Wyznaczono niskotemperaturową (-196°C) izotermę adsorpcji/desorpcji azotu (po odgazowaniu próbek), na podstawie których obliczono wielkość powierzchni właściwej, całkowitą objętość porów, średnią średnicę porów oraz udział porów o określonych rozmiarach w całkowitej objętości porów. Powierzchnia właściwa wyliczona została na podstawie ilości adsorbowanego azotu w stosunku do objętości próbki. Stanowi ona miarę dostępnej

powierzchni cząsteczek materiału, która jest w stanie pochłoniąć gaz. Objętość porów wyliczana jest na podstawie ilości azotu adsorbowanego w różnych zakresach ciśnień. Określa łączną objętość porów w próbce materiału. Średnia średnica porów obliczana jest na podstawie analizy izoterm adsorpcji/desorpcji.

4) Badania FTiR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) - widma IR w zakresie 4000-400 cm⁻¹ wykonano w fazie stałej przy użyciu spektrometru podczerwieni Nicolet iS10. Przygotowanie tabletki polegało na zmieszaniu 0,001 g badanego sorbentu z 0,2 g KBr, a następnie otrzymano tabletki pod ciśnieniem 6-7 bar. Tak przygotowany materiał umieszczano w spektrometrze (pokazanym na rysunku 15) i wykonywano pomiar. Spektroskopia w podczerwieni (FTIR) pozwala na badanie wibracji molekularnych cząsteczek w materiale, umożliwiając identyfikację charakterystycznych pasm odpowiadających różnym grupom funkcyjnym, takim jak -OH, -NH₂, -COOH.



Rysunek 15. Spektrometr podczerwieni Nicolet IS10

5) Badania XRD - Skład fazowy próbek został określony metodą dyfrakcji rentgenowskiej proszków (P-XRD) przy użyciu aparatu Philips X'Pert, wyposażonego w detektor X'Celerator Scientific. W tej metodzie próbki w postaci proszku są wystawiane na działanie promieniowania rentgenowskiego (CuK α), co pozwala na uzyskanie charakterystycznych wzorców dyfrakcyjnych, które są następnie analizowane w celu identyfikacji faz krystalicznych obecnych w próbce. Aparat ten umożliwił precyzyjne pomiary w zakresie napięcia anodowego od 15 do 60 kV i prądu anodowego w przedziale od 5 do 55 mA, co zapewnia odpowiednie warunki do analizy różnorodnych materiałów. Dzięki zastosowaniu odpowiednich kolimatorów i precyzyjnych parametrów detekcji, możliwe jest uzyskanie dokładnych danych na temat struktury krystalicznej badanych próbek, w tym identyfikacja faz, ich ilość oraz ewentualne zmiany strukturalne w materiałach.

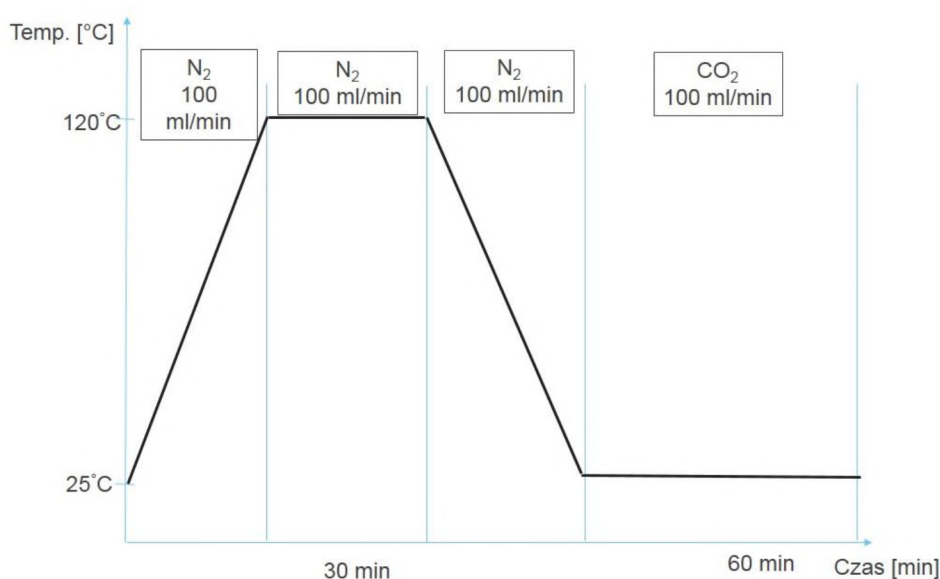
5.2.4. Badania izoterm adsorpcji CO₂, N₂, O₂, H₂O

Badania izoterm adsorpcji CO₂, N₂, O₂, H₂O prowadzono na aparacie Micrometrics ASAP 2010 (Micromeritics Instrument Corporation). Przed pomiarami próbki odgazowano w temperaturze 300°C przez 3 godziny. Izoterm adsorpcji/desorpcji zmierzono metodą niskotemperaturową, w temperaturze -196°C, zmieniając skokowo ciśnienie w zakresie od 0 do 20 bar. Dla każdej wartości ciśnienia rejestrowano krzywą sorpcji tj. zmianę ciężaru próbki w czasie. Oprogramowanie sterujące monitorowało dochodzenie do stanu równowagi, określając na bieżąco wartość asymptotyczną dla krzywej sorpcji. Pomiar danego punktu izoterm kończył się, gdy zmierzona zmiana masy próbki osiągała 99,8% prognozowanej wartości asymptotycznej lub czas pomiaru dla danego punktu przekroczył 60 minut. Kiedy ciśnienie w reaktorze osiągało maksymalną zadaną wartość, rozpoczynał się proces jego obniżania z zadanym krokiem, rejestrowane były krzywe desorpcji oraz odpowiednie wartości równowagowe. Dla każdej próbki przeprowadzono cykl podwyższania i obniżania ciśnienia.

5.2.5. Termogravimetryczne metody określania pojemności sorpcyjnej oraz oceny stopnia regenerowalności bioadsorbentów

W celu określenia właściwości sorpcyjno-desorpcyjnych badanych bioadsorbentów wykorzystano test programowanej temperaturowo adsorpcji.

Podczas testu programowanej temperaturowo adsorpcji próbkę bioadsorbentu suszono w temperaturze 120°C w atmosferze gazu obojętnego – azotu przez 30 minut, po czym schładzano do temperatury 25°C w której prowadzono proces adsorpcji CO₂. Proces adsorpcji prowadzono w atmosferze gazowej zawierającej 100% obj. CO₂. Próbkę utrzymywano w warunkach testowych aż do osiągnięcia równowagi adsorpcji, co trwało 60 minut. Podczas całego testu natężenie przepływu gazu wynosiło 100 ml/min. Rysunek 16 przedstawia podstawowy test programowanej temperatury adsorpcji.



Rysunek 16. Test programowanej temperaturowo adsorpcji

5.2.6. Symulowany proces V-PSA

Symulowany proces V-PSA, przeprowadzany na laboratoryjnej instalacji TG-Vacuum widoczny na rysunku 15., składał się z 12 etapów:

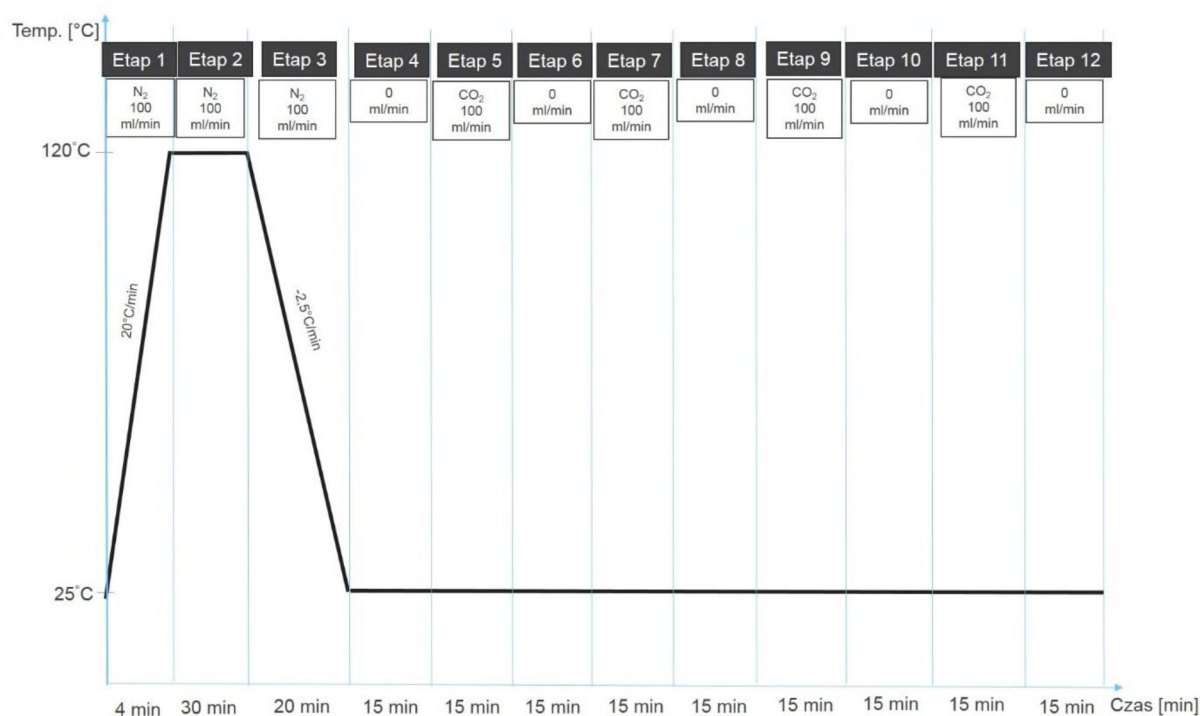
Pierwsze 3 etapy to odgazowanie i suszenie próbki:

- Etap 1 : nagrzewanie przez 4 minuty w atmosferze azotu (N₂) przy przepływie 100 ml/min, w zakresie temperatur od 25°C do 120°C z szybkością nagrzewania 20°C/min.
- Etap 2: wygrzewanie przez 30 minut w stałej temperaturze (120°C) w atmosferze azotu, w celu odgazowania próbki (usunięcia wilgoci oraz lotnych substancji).
- Etap 3: schładzanie (obniżając temperaturę o 2,5°C/min) przy ciągłym przepływie azotu, do temperatury 25°C - zakończenie fazy suszenia.

Etapy 4-11 cykle sorpcji/desorpcji CO₂:

- Etap 4 desorpcji po procesie regeneracji bioadsorbentu wprowadzony celem odgazowania próbki i pozbycia się azotu z celi pomiarowej TG.
- Naprzemienne cykle sorpcji (etap 5, 7, 9, 11) i desorpcji (etap 6, 8, 10, 11). Każdy cykl trwa 15 minut, podczas których zmienia się przepływ gazów:
 - w cyklach sorpcji napełnienie celi pomiarowej CO₂,
 - w cyklach desorpcji brak przepływu gazów: gaz z celi pomiarowej jest usuwany za pomocą pompy próżniowej, zaś ciśnienie regulowane przez zawór próżniowy ze sterownikiem ciśnienia.

Test symulowanego procesu VPSA przedstawiony jest na rysunku 17.



Rysunek 17. Test symulowanego procesu VPSA

Test VPSA przeprowadzono przy użyciu TG-Vacuum. Przed pomiarami adsorpcji CO₂ próbki poddano całonocnemu odgazowaniu pod próżnią w temperaturze 200°C. Dodatkowo przed każdym procesem wygrzewano próbkę w 120°C. Adsorpcję CO₂ przeprowadzono pod ciśnieniem atmosferycznym, natomiast podczas desorpcji ciśnienie wynosiło odpowiednio od 30 mbar przez 60 mbar do 100 mbar. Proces adsorpcji/desorpcji trwał 30 min. Warunki badania przedstawiono w tabeli 8.

Tabela 8. Parametry prowadzenia badań sorpcji/desorpcji

Materiał	Temperatura sorpcji CO ₂ w warunkach atmosferycznych	Temperatura procesu desorpcji w atmosferze N ₂	Liczba cykli	Czas trwania cyklu
BIOADSORBENTY	25°C	25°C	8 cykli	15 min

6. WYNIKI BADAŃ

6.1 WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE BIOODPADÓW, BIEWĘGLI I BIOADSORBENTÓW

6.1.1. Skład chemiczny

Skład chemiczny wyselekcjonowanych siedmiu bioodpadów przedstawiony został w tabeli 9.

Tabela 9. Skład chemiczny bioodpadów

Próbka	Jednostka	HRoCG	ReCG	PP	TG	WGS	WS	GCG
Składnik	C	%wag.	44,75	48,59	42,35	43,93	43,94	45,28
	H	%wag.	5,88	6,31	5,89	5,43	5,38	5,85
	N	%wag.	2,08	2,32	2,37	2,89	0,77	0,39
	S	%wag.	0,00	0,01	0,05	0,08	0,01	0,00
	O	%wag.	47,29	42,77	49,34	49,83	49,90	48,48

C-węgiel, H-wodór, N-azot, S-siarka, O-tlen

Analizując zawartość węgla, wodoru, azotu, siarki i tlenu w różnych bioodpadach można zauważyć pewne różnice istotne z punktu widzenia ich modyfikacji w biowęglu. Wszystkie materiały charakteryzują się dużą zawartością węgla i wodoru. Próbką fusów zwykłej kawy palonej wyróżnia się najwyższą zawartością węgla (48,59%) i najwyższą zawartością wodoru (6,31%), a najmniejszą zawartością tlenu (42,77%). Z kolei skorupa orzecha włoskiego ma najmniejszą zawartość węgla (38,82%) i najmniej wodoru (5,60%), a najwięcej tlenu (53,77%). W pozostałych próbkach zawartość węgla oscyluje w granicach 44-45%, zawartość wodoru 5,38-5,89%, a zawartość tlenu 47,29-49,90%. Skład chemiczny bioodpadów, w tym szczególnie wysoka zawartość węgla wskazują na możliwość uzyskania materiałów o dużej powierzchni właściwej i dobrze rozwiniętej strukturze porowatej. W literaturze wskazuje się, że materiały o wysokiej zawartości węgla, takie jak resztki roślinne i odpady spożywcze, mogą być efektywnie przetwarzane w bioadsorbenty do usuwania CO₂ dzięki ich zdolności do rozwijania mikroporów odpowiednich do adsorpcji tego gazu [180-181]. Jak wynika z tabeli 9 najwięcej azotu zawiera próbka fusów z herbaty (2,89%), a najmniej zielone łupiny orzecha włoskiego (0,77%). Zawartość azotu w pozostałych próbkach jest zbliżona i mieści się w przedziale od 2,08% do 2,37%. Zawartość siarki jest podobna i wynosi od 0-0,09%. Wysoki udział tlenu (do 53,77%) w niektórych próbkach, takich jak zielone łupiny orzecha włoskiego, może sugerować ich predyspozycje do tworzenia tlenkowych grup funkcyjnych na powierzchni bioodpadów. Skład chemiczny bioodpadów poddanych badaniom jest zgodny z danymi dotyczącymi innych bioodpadów pochodzenia roślinnego czy odpadów spożywczych, których wyniki można znaleźć w literaturze [182-183, 94].

W tabeli 10 przedstawiono skład chemiczny próbek po karbonizacji bioodpadów, czyli biowęgla. W celu odróżnienia od bioodpadów zastosowano oznaczenie – C przed dotychczasowym skrótem nazwy próbki. Na tym etapie widoczne są już znaczne różnice w zawartości poszczególnych pierwiastków.

Tabela 10. Skład chemiczny biowęgla (bioodpady po procesie karbonizacji)

Próbka	Jedn.	CHRoCG	CReCG	CPP	CTG	CWGS	CWS	CGCG
Składnik	C %wag.	66,69	77,04	61,20	72,76	40,72	95,58	69,80
	H %wag.	1,31	1,55	1,22	1,47	1,26	1,39	1,24
	N %wag.	2,92	3,88	2,23	2,95	0,69	0,58	2,73
	S %wag.	0,00	0,01	0,01	0,06	0,01	0,00	0,06
	O %wag.	29,08	17,52	34,34	22,76	57,32	5,45	26,17

Znaczący wzrost zawartości węgla nastąpił w większości próbek, z wyjątkiem próbki pochodzącej z zielonych łupin orzecha włoskiego, gdzie wartość jest najniższa (40,72%). Najprawdopodobniej wynika to z wysokiej zawartości celulozy, która ulega karbonizacji w wąskim zakresie temperatur (325 do 375°C) i nie uległa całkowitemu przekształceniu do związków węglowych (aromatycznych struktur węgla). Najwyższą zawartość węgla ma biowęgiel ze skorup orzecha włoskiego (95,58%), które zawierają najwięcej ligniny. Ulega ona przemianom termochemicznym w szerokim zakresie temperatur od 150°C do 900°C. Biowęgle z ziaren kawy mają podobną zawartość węgla, również wysoką, około 66-77%. Biowęgle z fusów herbacianych zawierają około 72% węgla a biowęgle z obierek ziemniaków około 61%. Jak wynika z tabeli 10. nastąpił spadek zawartości wodoru dla wszystkich próbek o ponad 4% (w stosunku do próbek bioodpadów, dla których zawartości podane zostały w tabeli 9), mieszczący się w przedziale 1,22%-1,55%. Dla azotu widoczny jest generalny wzrost jego zawartości w próbkach mogący wynikać z sorpcji podczas procesu karbonizacji, z wyjątkiem biowęgla z łupin orzecha włoskiego (0,69%) i skorupy orzecha włoskiego (0,58%). W przypadku siarki widoczne są minimalne zmiany (wartości pozostają niskie 0,00%-0,06%). Znacząca różnica w zawartości tlenu w próbkach po procesie karbonizacji w stosunku do próbek bioodpadów odpowiada redukcji grup funkcyjnych powierzchniowych z wyjątkiem próbki łupin orzecha włoskiego (57,32%), gdzie zawartość tlenu wzrosła. Utrata tlenu pierwiastkowego miała miejsce na skutek utraty części lotnych materiałów powstający w procesie karbonizacji, głównie CO i CO₂ [183].

W tabeli 11. przedstawiono skład chemiczny bioadsorbentów uzyskanych w wyniku modyfikacji biowęgla. W celu odróżnienia od bioodpadów i biowęgla – zastosowano oznaczenie - A przed dotychczasowym skrótem nazwy próbki.

Tabela 11. Skład chemiczny otrzymanych bioadsorbentów (biowęgle po procesie aktywacji chemicznej)

Próbka	Jedn.	AHRoCG	AReCG	APP	ATG	AWGS	AWS	AGCG
Składnik	C %wag.	68,89	79,90	63,44	72,59	45,56	93,52	76,41
	H %wag.	1,84	1,78	3,13	2,04	2,18	2,18	1,59
	N %wag.	5,36	6,23	2,40	3,82	3,11	3,38	2,89
	S %wag.	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,02
	O %wag.	23,91	12,09	31,03	21,54	49,15	0,92	19,09

Jak wynika z tabeli 11. w wyniku modyfikacji struktury próbki w procesie aktywacji chemicznej roztworem wodorotlenku potasu nastąpił dalszy wzrost zawartości węgla, w bioadsorbencie z fusów mocno palonej kawy (AHRoCG o 2,2%), bioadsorbencie z fusów zwykłej kawy (AReCG o 2,86%), bioadsorbencie z obierków ziemniaczanych (APP o 2,24%), bioadsorbencie z zielonych łupin orzecha włoskiego (AWGS o 4,84%) bioadsorbencie z fusów zielonej kawy (AGCG o 6,61%). Wzrost zawartości wodoru w porównaniu do próbek po karbonizacji był nieznaczny. Zawartość siarki i azotu w próbkach pozostaje na podobnym poziomie.

Jak wynika z danych przedstawionych w tabelach 9-11, proces karbonizacji i aktywacji znacząco wpływa na skład chemiczny wyjściowych próbek bioodpadów.

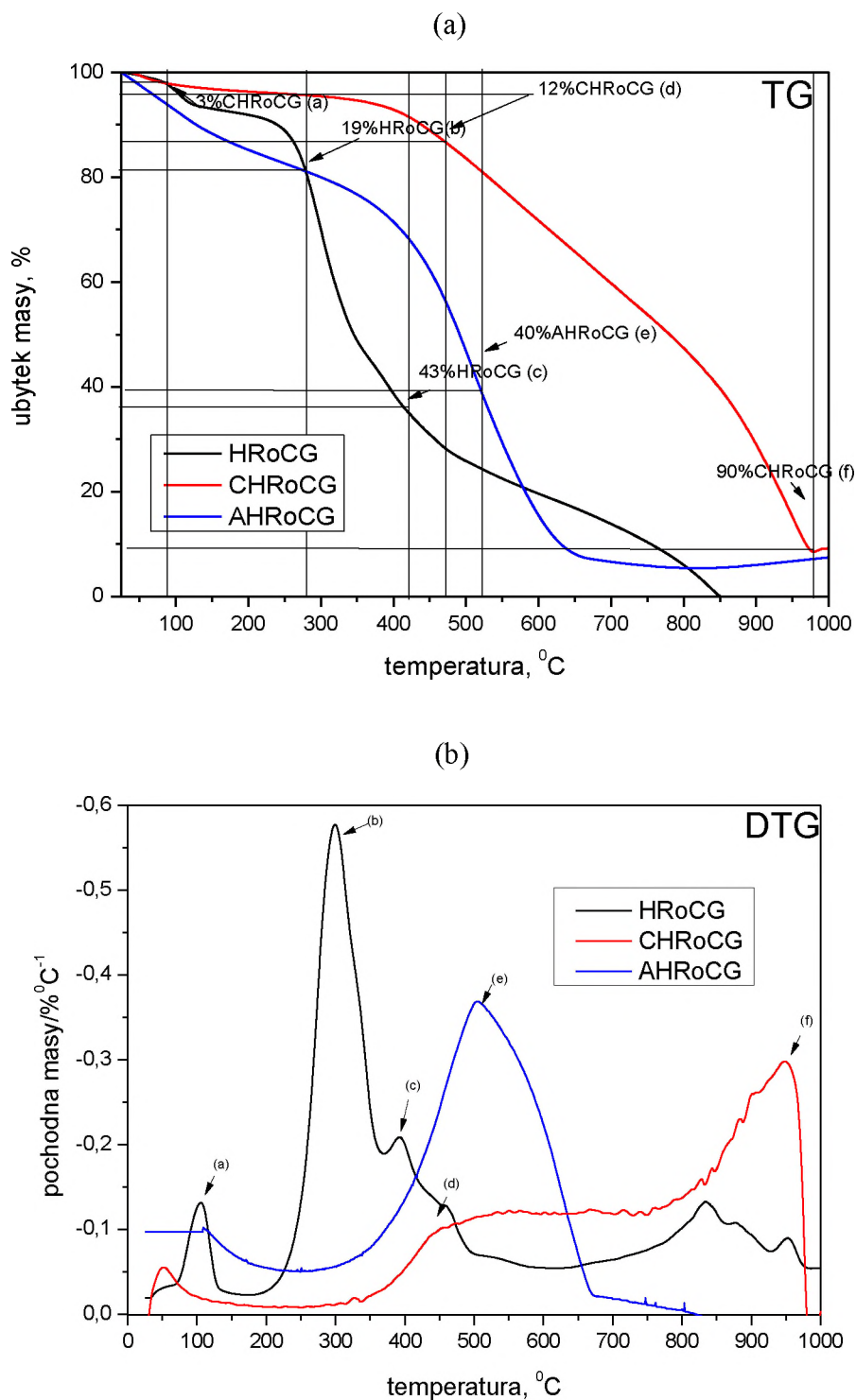
Potwierdza on także efektywne przeprowadzenie procesu modyfikacji bioodpadów w biowęgle, a następnie w bioadsorbenty.

6.1.2. Analiza termograwimetryczna

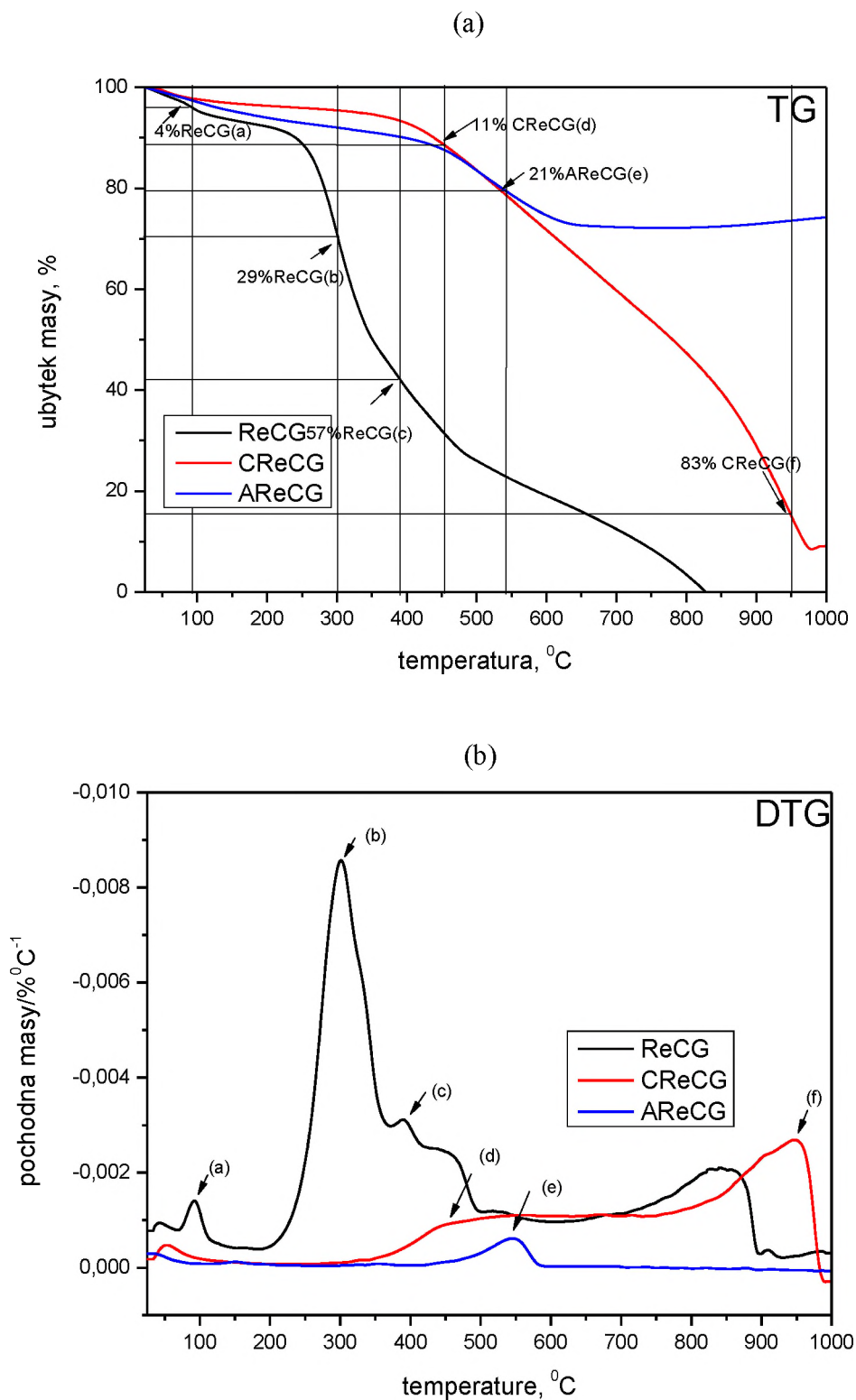
Analiza termograwimetryczna została przeprowadzona dla bioodpadów, biowęgla i bioadsorbentów w celu zbadania ich stabilności termicznej w zakresie temperatur 25-1000°C w atmosferze azotu. W celu porównania zmian zachodzących w strukturach bioodpadów, biowęgla i bioadsorbentów, krzywe TG dla próbek z tych samych bioodpadów, przedstawiono wykresach (rysunki 18a – 24a), podobnie jak krzywe DTG (rysunki 18b-24b). W przypadku próbek bioodpadów zaznaczonych kolorem czarnym (rysunki 18a i b - 24 a i b) można dostrzec podobieństwo w przebiegu krzywych DTG. Na krzywej TG obserwujemy 3 ubytki masy. Pierwszy w zakresie temperatury 200-350°C wynika z rozkładu hemicelulozy, drugi w temperaturze 350-450°C związany jest z rozkładem celulozy i ligniny [185].

Przebieg krzywych rozkładu biowęgla i bioadsorbentu ze skorup orzecha włoskiego (23 a i b) wykazują brak stabilności termicznej, spowodowanej niedostateczną karbonizacją. Wynika to z obecności łatwo lotnych związków które obniżają stabilność termiczną materiału doprecyzować [185-186].

Jak wynika z rysunków 18a i 18b ubytek masy (a) dla bioodpadu HRoCG z fusów kawy mocno palonej wynoszący około 8% wag. pojawił się w zakresie temperatur od 25 do 100°C. Jest on wynikiem termodesorpcji fizycznie zaadsorbowanej wody. Drugi ubytek (b) dla bioodpadu HRoCG w zakresie temperatur 250 do 300°C, wynoszący około 19% wag. jest wynikiem rozkładu hemicelulozy. Kolejny ubytek masy (c) w zakresie temperatur 350 do 400°C wynoszący 43% wag. związany jest z rozkładem celulozy. W przypadku biowęgla CHRoCG można zaobserwować 3 charakterystyczne ubytki masy. Pierwszy (a) w zakresie temperatur 25 do 100°C wynoszący około 3% wag. jest spowodowany termodesorpcją wody. Drugi (d) w zakresie temperatur 400 do 500°C wynoszący 12% wag. odpowiadającą degradacji resztkowej ligniny [187]. Trzeci ubytek masy (f) w którym 90% wag. masy próbki ulega degradacji w zakresie temperatur 900-980°C, powoduje osiągnięcie stabilności termicznej. Dla próbki bioadsorbentu AHRoCG widzimy jeden duży ubytek (e) wynoszący 40% wag. w zakresie temperatur 450 do 650°C będący wynikiem ubytku wody.



Rysunek 18 a i b. TG i DTG dla próbek otrzymanych z fusów kawy mocno palonej

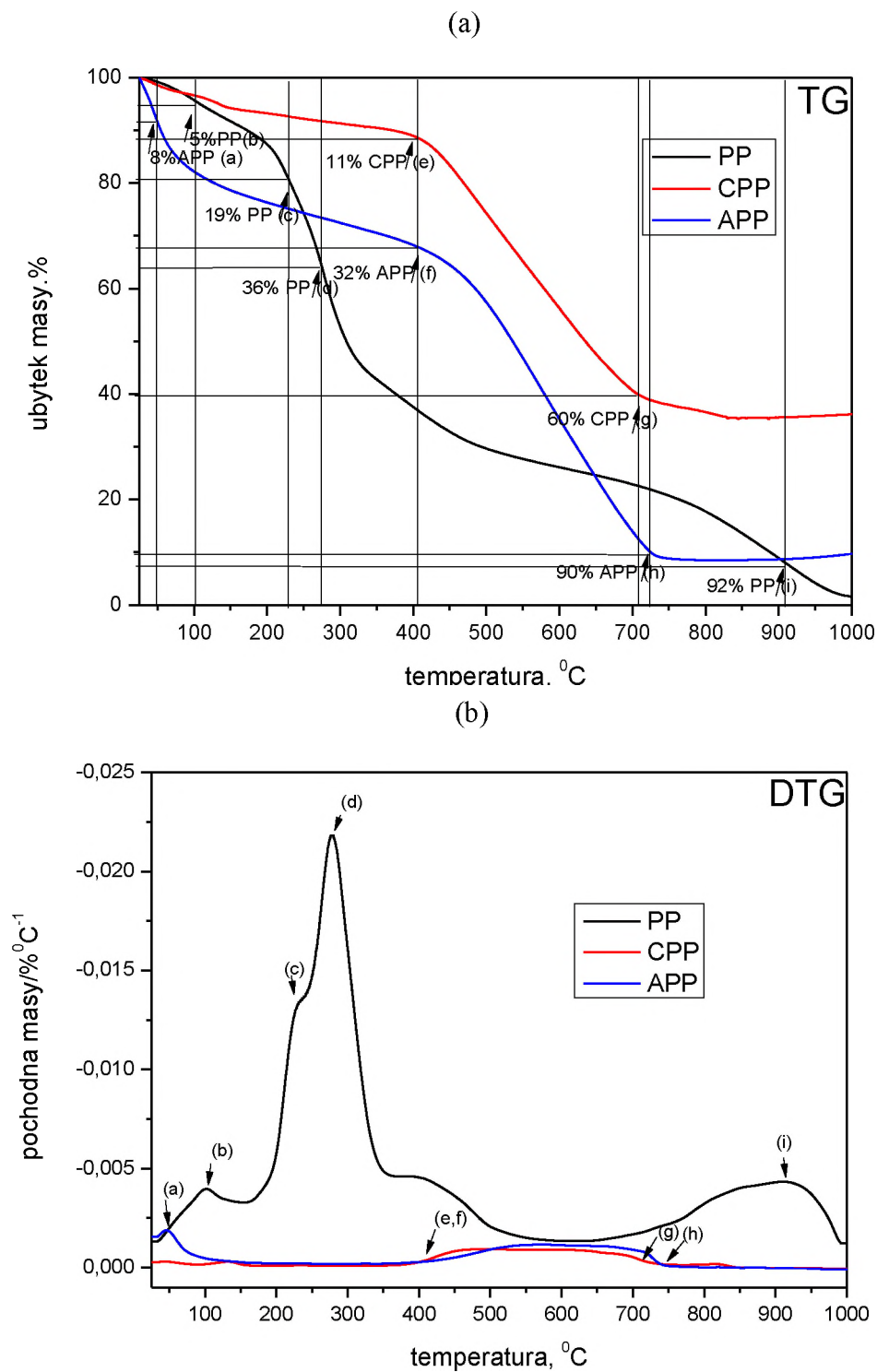


Rysunek 19 a i b. TG i DTG dla próbek otrzymanych z fusów zwykłej palonej kawy

Jak wynika z rysunków 19a i 19b ubytki masy dla fusów kawy zwykłej palonej mają podobny przebieg jak dla fusów mocno palonej kawy zamieszczonych na rysunkach 18a i 18b. Pierwszy ubytek masy (a) dla bioodpadu ReCG z fusów kawy zwykłej palonej wynoszący około 4% wag. w zakresie temperatur od 25 do 100°C. Wynika z termodesorpcji fizycznie zaadsorbowanej wody. Drugi ubytek (b) dla bioodpadu ReCG w zakresie temperatur 250

do 300°C, wynoszący 29% wag. jest wynikiem rozkładu hemicelulozy. Kolejny ubytek masy (c) w zakresie temperatur 350 do 400°C wynoszący 57% wag. związany jest z rozkładem celulozy. W przypadku biowęgla CReCG można zaobserwować 2 ubytki masy. Pierwszy (d) w zakresie temperatur 400 do 500°C wynoszący 11% wag. odpowiadającą degradacji resztkowej ligniny [187]. Drugi ubytek (f) w zakresie temperatur 900-980°C, gdzie możemy dopiero mówić o osiągnięciu stabilności termicznej. Dla bioadsorbentu AReCG widzimy jeden ubytek (e) wynoszący 21% wag w zakresie temperatur 450 do 650°C jest spowodowany ubytkiem wody

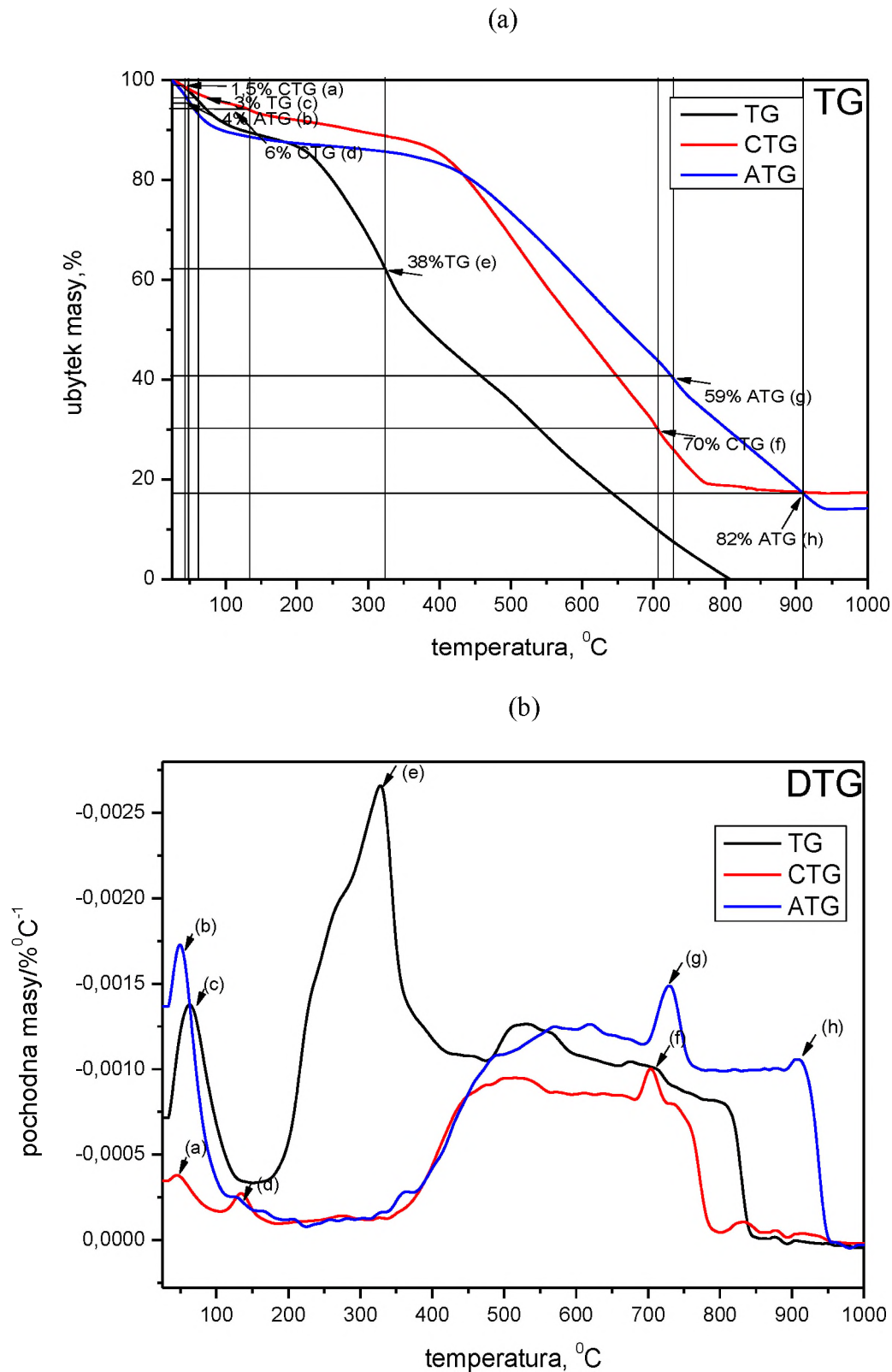
Z rysunków 20a i 20b widać, iż pierwszy ubytek masy (b) dla bioodpadu PP z obierek ziemniaka wynoszący około 5% wag. w zakresie temperatur od 100 do 150°C. Najprawdopodobniej spowodowany późniejszą desorpcją wody. Drugi ubytek (c) dla bioodpadu PP w zakresie temperatur 250 do 300°C, wynoszący 36% wag. jest wynikiem rozkładu hemicelulozy. Kolejny ubytek masy (d) w zakresie temperatur 280 do 320°C wynoszący około 55% wag. związany jest z dalszym rozkładem hemicelulozy. Ostatni ubytek (i) w zakresie temperatur 900- 950°C wynoszący 92% wag. związany z osiągnięciem stabilności termicznej. W przypadku biowęgla CPP można zaobserwować 2 ubytki masy. Pierwszy (e) w zakresie temperatur 400 do 500°C wynoszący 11% wag. odpowiadającą degradacji resztkowej ligniny [187]. Drugi ubytek (g) w zakresie temperatur 700-800°C, gdzie możemy dopiero mówić o osiągnięciu stabilności termicznej. Dla bioadsorbentu APP widzimy trzy ubytki. Pierwszy (a) wynoszący 8% wag. spowodowany termodegradacją wody w zakresie temperatur 25 do 100°C Drugi (f) wynoszący 32% wag w zakresie temperatur 350 do 450°C jest spowodowany usunięciem ligniny. Ostatni ubytek (h) wynoszący 90% wag. związany z ubytkiem wody i związany z osiągnięciem stabilności termicznej.



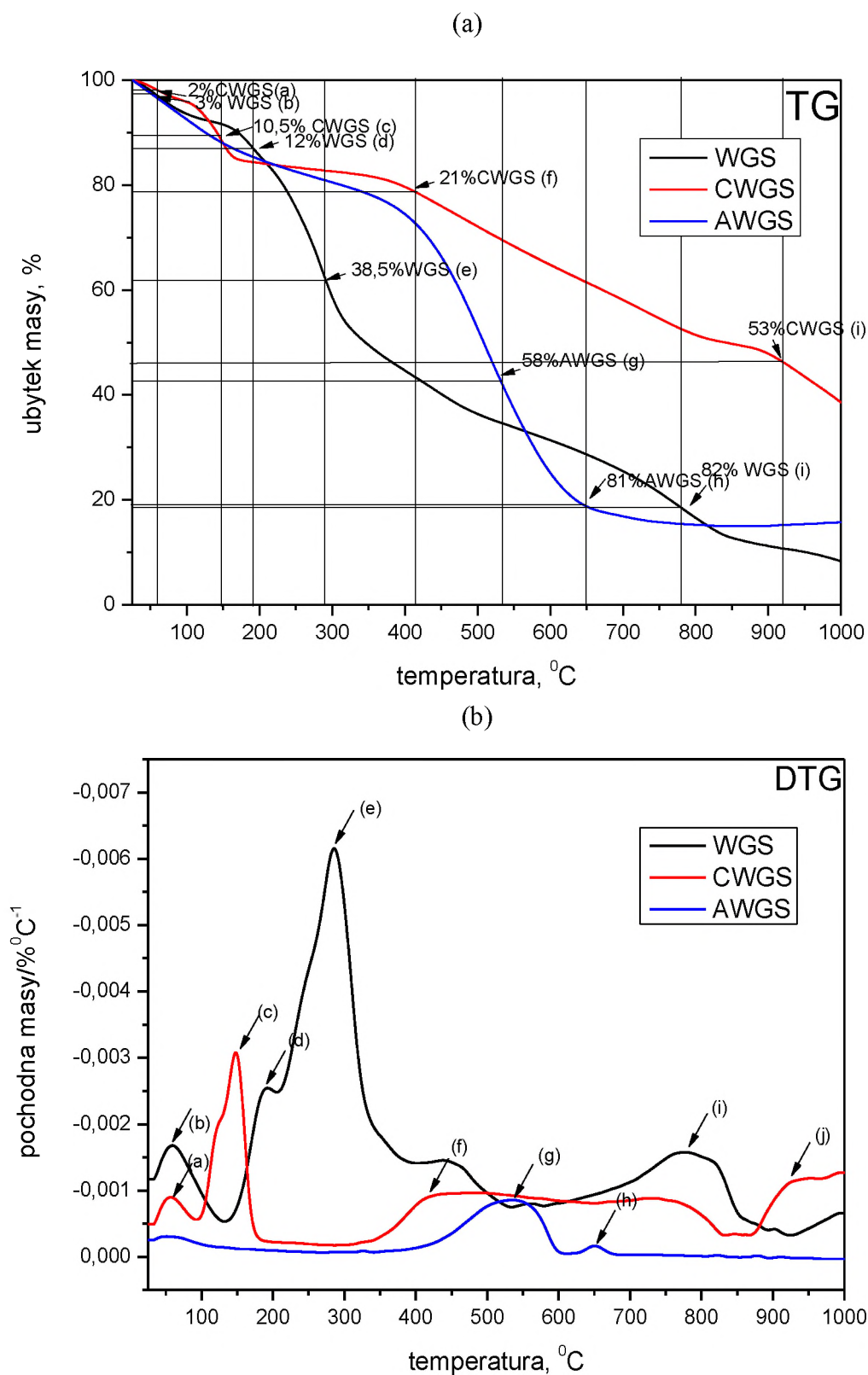
Rysunek 20 a i b. TG i DTG dla próbek otrzymanych z obierek ziemniaka

Na podstawie rysunków 21a i 21b możemy zobaczyć, iż pierwszy ubytek masy (c) dla bioodpadu TG z fusów herbaty wynoszący około 3% wag. w zakresie temperatur od 25 do 100°C. Wynika z desorpcji zaadsorbowanej wody. Drugi ubytek (e) dla bioodpadu TG w zakresie temperatur 300 do 400°C, wynoszący 38% wag. jest wynikiem rozkładu hemiceluloz i celulozy. W przypadku biowęgla CTG można zaobserwować 3 ubytki masy. Pierwszy (a) w zakresie temperatur od 25 do 100°C wynoszący 1,5% wag. odpowiada desorpcji wody [187]. Drugi ubytek (d) wynoszący 6% wag w zakresie temperatur 100-200°C, związany z uwolnieniem lotnych substancji o niskiej masie cząsteczkowej. Trzeci ubytek (f) wynoszący 70% wag. w zakresie temperatur 700-750°C, spowodowany degradacją struktury. Dla bioadsorbentu ATG widzimy również trzy ubytki masy. Pierwszy (b) wynoszący 4% wag. spowodowany termodegradacją wody w zakresie temperatur 25 do 100°C Drugi (g) wynoszący 59% wag w zakresie temperatur 700-800°C jest spowodowany usunięciem alkaliów. Ostatni ubytek (h) wynoszący 82% wag. związany z osiągnięciem stabilności termicznej.

Jak wynika z rysunków 22a i 22b pierwszy ubytek masy (b) dla bioodpadu WGS z zielonych łupin orzecha włoskiego wynoszący około 3% wag. w zakresie temperatur od 25 do 100°C. Wynika z desorpcji zaadsorbowanej wody. Drugi ubytek (d) dla bioodpadu WGS w zakresie temperatur 150 do 200°C, wynoszący 12% wag. jest wynikiem usunięcia łatwo lotnych substancji. Trzeci ubytek masy (e) w zakresie temperatur 250-350°C z rozkładem hemicelulozy. Czwarty ubytek masy (i) wynoszący 82% wag. w zakresie temperatur 750 do 850°C związany z osiągnięciem stabilności termicznej i usunięciem trudno lotnych związków. W przypadku biowęgla CWGS można zaobserwować 4 ubytki masy. Pierwszy (a) w zakresie temperatur od 25 do 100°C wynoszący 2% wag. odpowiada desorpcji wody [187]. Drugi ubytek (c) wynoszący 10,5% wag w zakresie temperatur 100-200°C, związany z uwolnieniem lotnych substancji o niskiej masie cząsteczkowej. Trzeci ubytek (f) wynoszący 21% wag. w zakresie temperatur 400-500°C, spowodowany degradacją ligniny. Czwarty ubytek masy (i) 53% wag. dla zakresie temperatur 900-1000°C związany z usunięciem trudno lotnych substancji. Dla bioadsorbentu AWGS widzimy dwa ubytki masy. Pierwszy (g) wynoszący 58% wag. związany z usunięciem lotnych związków w zakresie temperatur 500 do 600°C. Drugi (h) wynoszący 81% wag w zakresie temperatur 700-800°C jest spowodowany usunięciem alkaliów.



Rysunek 21 a i b. TG i DTG dla próbek otrzymanych z fusów herbaty

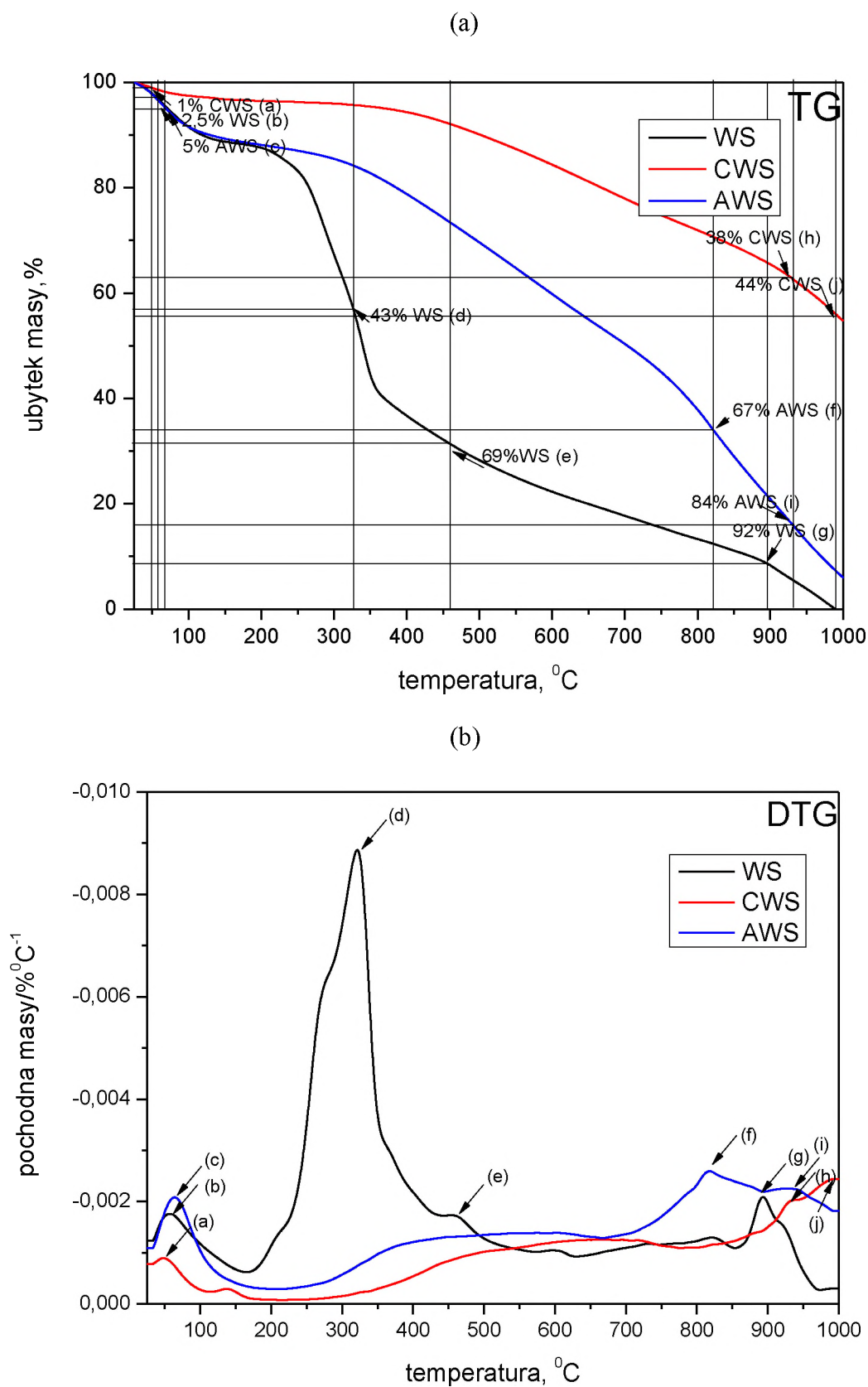


Rysunek 22 a i b. TG i DTG dla próbek otrzymanych z zielonych łupin orzecha włoskiego

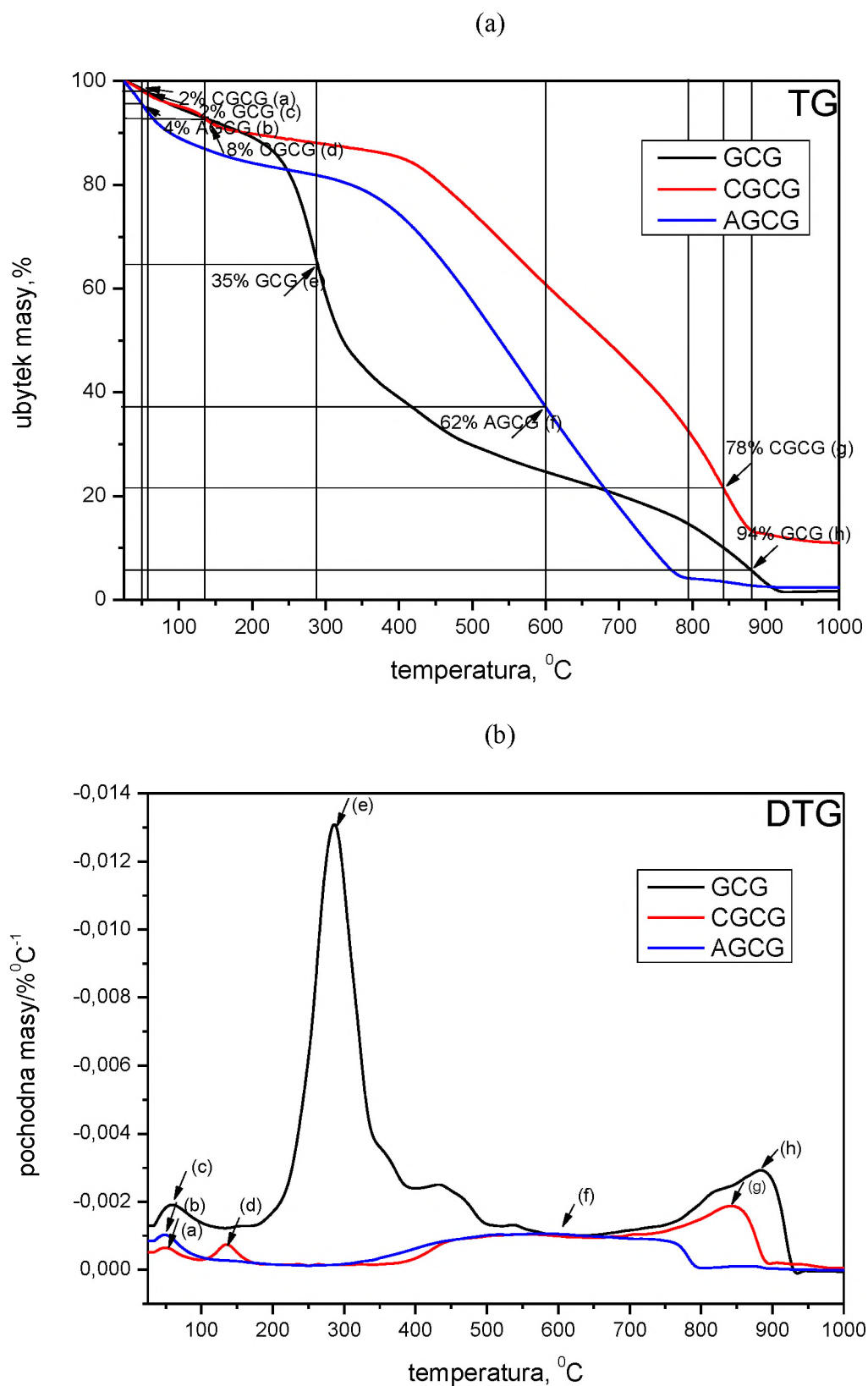
Z rysunków 23 a i 23b, możemy zobaczyć, że pierwszy ubytek masy (b) dla bioodpadu WS z skorup orzecha włoskiego wynosi około 2,5% wag. w zakresie temperatur od 25 do 100°C. Wynika z desorpcji zaadsorbowanej wody. Drugi ubytek (d) dla bioodpadu WS w zakresie temperatur 250-350°C, wynoszący 43% wag. jest wynikiem rozkładu hemicelulozy. Trzeci ubytek masy (e) w zakresie temperatur 400-500°C związany jest z rozkładem ligininy. Czwarty ubytek masy (g) wynoszący 92% wag. w zakresie temperatur 850 do 900°C związany z osiągnięciem stabilności termicznej i usunięciem trudno lotnych związków. W przypadku biowęglu CWS można zaobserwować tylko 2 ubytki masy. Pierwszy (a) w zakresie temperatur od 25 do 100°C wynoszący 2,1% wag. odpowiada desorpcji wody [187]. Drugi ubytek (h) wynoszący 26% wag w zakresie temperatur 850-900°C związany z usunięciem trudno lotnych substancji.

Dla bioadsorbentu AWS widzimy trzy ubytki masy. Pierwszy (c) wynoszący 5% wag. w zakresie temperatur od 25 do 100°C. Wynika z desorpcji zaadsorbowanej wody. Drugi (f) wynoszący 67% wag. w zakresie temperatur 700-800°C jest spowodowany usunięciem alkaliów. Trzeci (i) wynoszący 84% wag. w zakresie temperatur 850-950°C związany z usunięciem trudno lotnych substancji.

Jak wynika z rysunków 24a i 24b pierwszy ubytek masy (c) dla bioodpadu GCG z fusów zielonej kawy wynoszący około 2% wag. w zakresie temperatur od 25 do 100°C. Wynika z desorpcji zaadsorbowanej wody. Drugi ubytek (e) dla bioodpadu GCG w zakresie temperatur 250-350°C, wynoszący 35% wag. jest wynikiem rozkładu hemicelulozy. Trzeci ubytek masy (h) w zakresie temperatur 850-950°C związany jest usunięciem trudno lotnych substancji. W przypadku biowęglu CGCG można zaobserwować 3 ubytki masy. Pierwszy (a) w zakresie temperatur od 25 do 100°C wynoszący 2% wag. odpowiada desorpcji wody [187]. Drugi ubytek (d) wynoszący 8% wag w zakresie temperatur 100-200°C związany z usunięciem łatwo lotnych substancji. Trzeci ubytek masy wynoszący 87% wag. dla zakresu temperatur 800 do 900°C związany z usunięciem trudno lotnych substancji. Dla bioadsorbentu AGCG widzimy dwa ubytki masy. Pierwszy (b) wynoszący 4% wag. w zakresie temperatur od 25 do 100°C. Wynika z desorpcji zaadsorbowanej wody. Drugi (f) wynoszący 62% wag. w zakresie temperatur 550-650°C jest spowodowany usunięciem alkaliów.



Rysunek 23 a i b. TG i DTG dla próbek otrzymanych z skorup orzecha włoskiego



Rysunek 24 a i b. TG i DTG dla próbek otrzymanych z fusów zielonej kawy

6.1.3. Wydajność procesu otrzymywania bioadsorbentów

Efektywność i wydajność procesu otrzymywania bioadsorbentów zależy od wielu czynników, takich jak rodzaj surowca, warunki karbonizacji i aktywacji oraz metoda aktywacji. Kluczowym wskaźnikiem oceny procesu jest procentowy uzysk bioadsorbentu, który określa, jaka część masy początkowego bioodpadu została przekształcona w gotowy materiał adsorpcyjny.

Wydajność procesu jest istotna zarówno z punktu widzenia ekonomicznego, jak i środowiskowego – wyższy uzysk oznacza mniejsze straty surowca i bardziej efektywne wykorzystanie bioodpadów.

Wydajność produktu stałego (Y), została obliczona na podstawie równania:

$$Y = \frac{\text{masa bioadsorbentu}}{\text{masa bioodpadu}} * 100\% \quad (1)$$

Proces karbonizacji prowadzi do znacznego ubytku masy na skutek termicznego rozkładu materiału i usunięcia lotnych składników, natomiast etap aktywacji wpływa na dalsze zmiany strukturalne i ostateczne właściwości bioadsorbentu.

Poniżej przedstawiono przykładowe wartości uzysku bioadsorbentów w zależności od bioodpadu.

Tabela 12. Procentowy uzysk bioadsorbentów w zależności od bioodpadu

Bioodpad	Ilość otrzymanego bioadsorbentu w przeliczeniu na 100 g bioodpadu	Wydajność [%]
Fusy z kawy mocno palonej	6,03 g	6,03
Fusy z zwykłej kawy palonej	5,42 g	5,42
Obierki z ziemniaka	52,02 g	52,02
Fusy z herbaty	50,08 g	50,08
Zielone łupiny orzecha włoskiego	14,29 g	14,29
Skorupy orzecha włoskiego	26,57 g	26,57
Fusy z zielonej kawy	67,44 g	67,44

Jak wynika z przedstawionych danych, wydajność procesu otrzymywania bioadsorbentów waha się od 5,42% dla bioadsorbentu z fusów zwykłej palonej kawy do 67,44% początkowej masy surowca, dla bioadsorbentu z fusów zielonej kawy. Wysoką wydajnością charakteryzują się również bioadsorbenty otrzymywane z obierek ziemniaków czy fusów herbaty, natomiast niższe wartości wydajności odnotowuje się w przypadku fusów z kawy czy zielonych łupin orzecha włoskiego.

Jak wynika z powyższych danych, wydajność otrzymywania bioadsorbentów znacząco różni się w zależności od rodzaju surowca. Różnice te wynikają z odmiennej zawartości węgla, lotnych związków organicznych oraz struktury materiału.

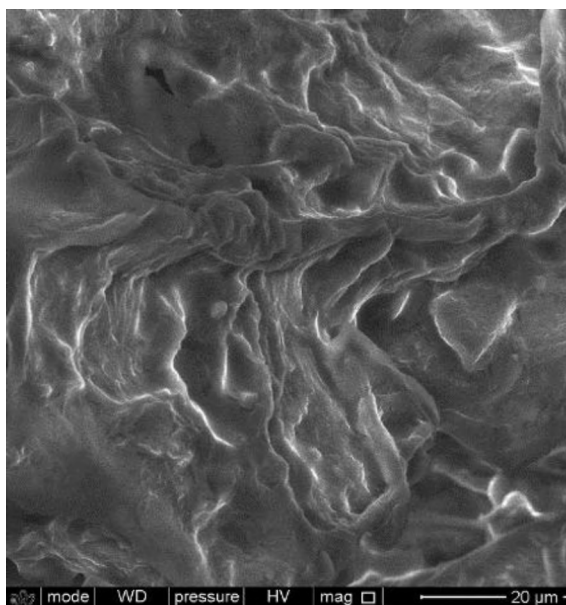
Odpowiedni dobór bioodpadu oraz optymalizacja warunków karbonizacji i aktywacji mogą znacząco poprawić wydajność, zwiększając efektywność procesu otrzymywania bioadsorbentów.

6.1.4. Analiza skaningowa

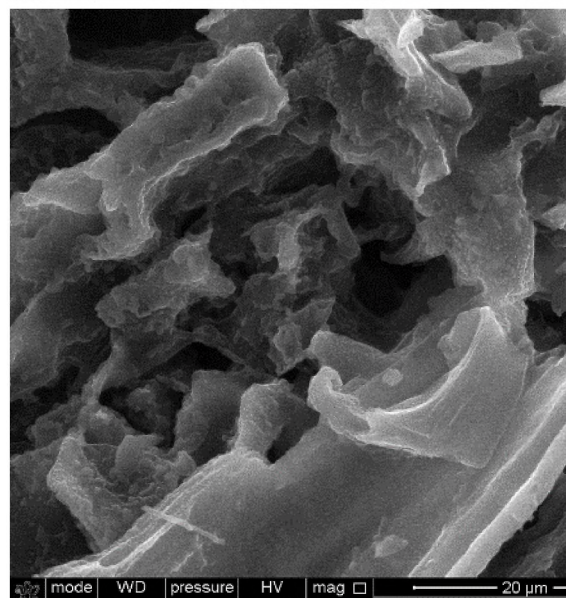
Obrazy SEM miały na celu ukazanie zmian w strukturze wewnętrznej próbek po każdym kluczowym etapie modyfikacji bioodpadów w bioadsorbent. Struktura i morfologia próbek została wykonana dla bioodpadów, biowęgla i bioadsorbentów. Rysunki 25a–32a przedstawiają obrazy SEM bioodpadów HRoCG, ReCG, PP, TG, WGS, WS, GCG, rysunki 25b–32b to biowęgle z bioodpadów CHRoCG, CReCG, CPP, CTG, CWGS, CWS, CGCG i aktywowane bioodpady (bioadsorbenty) na rysunki 25c–32c - AHRoCG, AReCG, APP, ATG, AWGS, AWS, AGCG. Zdjęcia wykazują istotne różnice w topografii struktury zewnętrznej materiałów. Już na etapie karbonizacji, a tym bardziej po procesie aktywacji roztworem wodorotlenku potasu, widoczna jest znaczna porowatość materiałów (zdjęcie z oznaczeniem „b”). Po etapie karbonizacji we wszystkich materiałach (rysunki 25b–32b) można zaobserwować makropory. W przypadku bioadsorbentów wytwarzanych z kawy (AHRoCG – rysunek 25c, AReCG – rysunek 26c), herbaty (ATG – rysunek 28c) i skorup orzecha włoskiego (AWS – rysunek 31c) po procesie aktywacji widoczne są znaczne mikropory. Próbkę fusów kawy mocno palonej (AHRoCG - rysunek 25c) po procesie aktywacji wykazują bardzo regularną sieć mikroporów. Nieco mniej regularne, ale także znaczące struktury mikroporowate stwierdzono w próbce aktywowanych fusów kawy palonej (AReCG – rysunek 26c). Na uwagę zasługuje również struktura próbki aktywowanej łupiny orzecha włoskiego (AWS – rysunek 31c), której sieć składa się z makro i mikroporów. Zdjęcia próbek wykonano przy tym samym powiększeniu w celu lepszej analizy i porównania.

Na rysunkach 25 a,b,c przedstawione zostały zdjęcia SEM fusów kawy mocno palonej, otrzymanego z nich biowęgla oraz uzyskanego bioadsorbentu. Bioopad HRoCG (rysunek 15a) wykazuje zwartą strukturę z niewielką ilością widocznych porów. Pory te są biologiczne i wynikają z budowy lignocelulozowej. Po procesie karbonizacji zwiększa się porowatość poprzez usunięcie lotnych składników co widać na rysunku 25b dla biowęgla CHRoCG. Z kolei po aktywacji chemicznej (rysunek 25c) struktura staje się znacznie bardziej porowata. Widoczne są w przeważającej ilości mikropory, co świadczy o rozbudowanej powierzchni właściwej otrzymanego na bazie bioodpadu fusów mocno palonej kawy, bioadsorbentu.

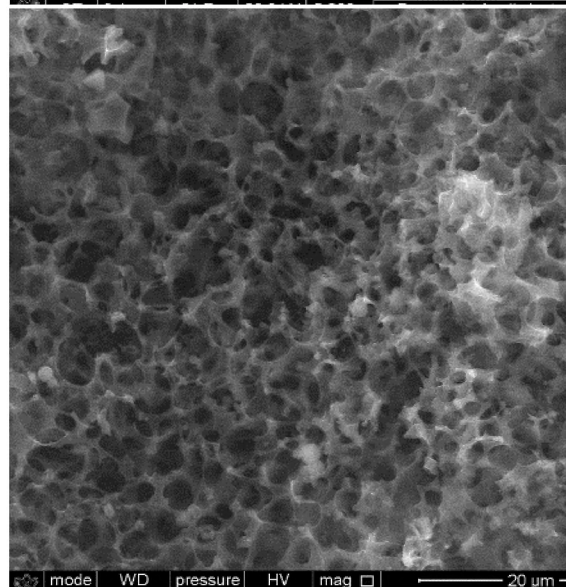
(a)



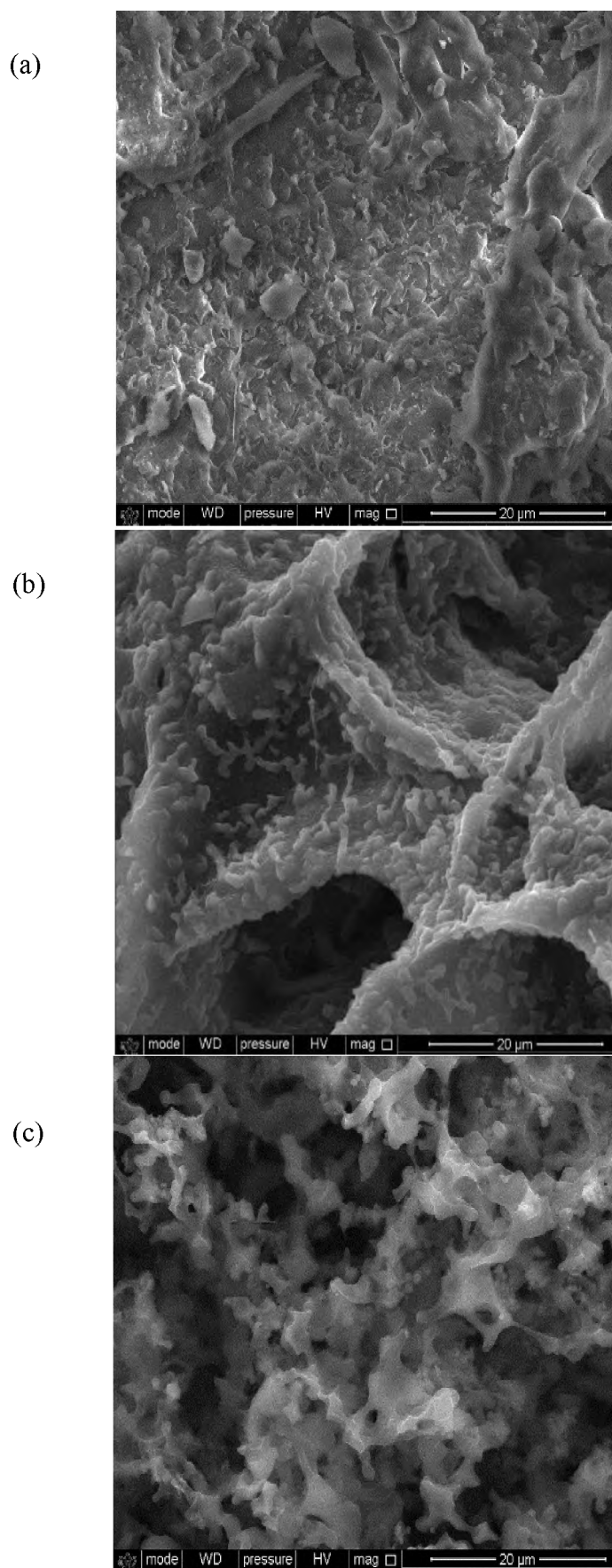
(b)



(c)



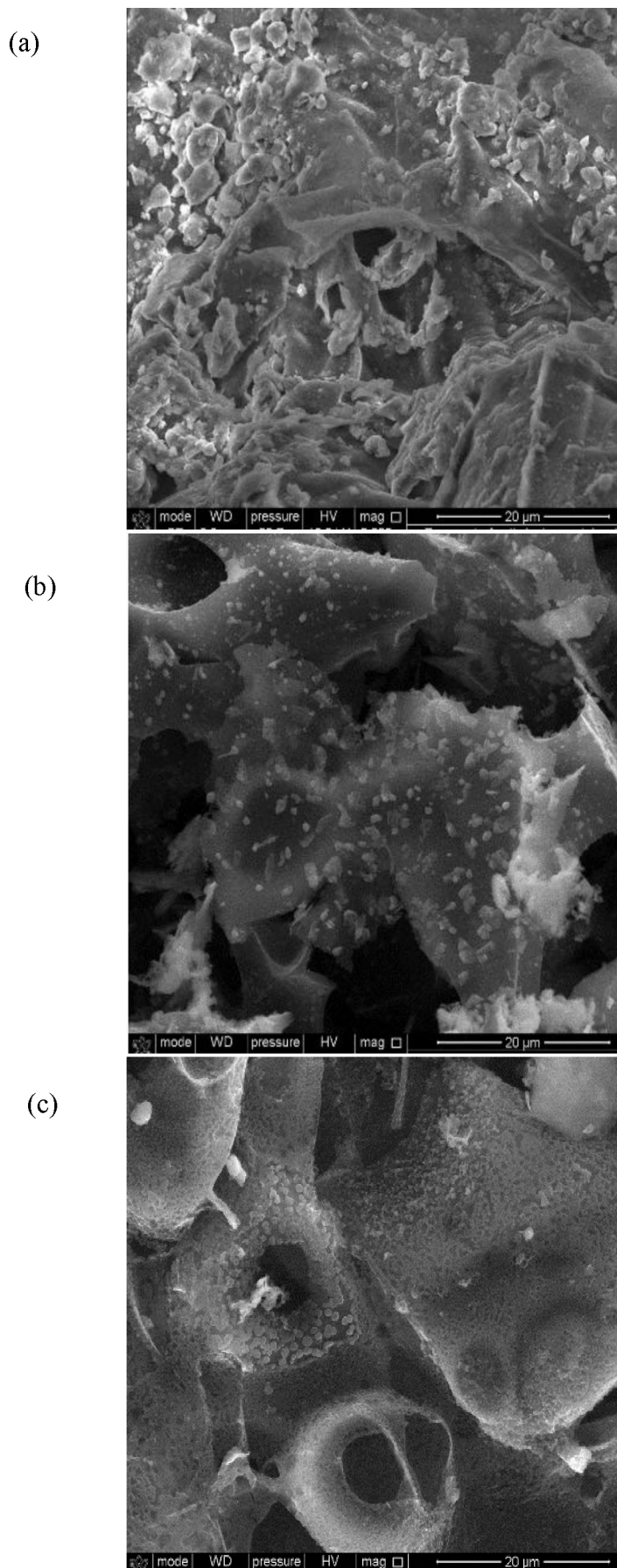
Rysunek 25a-c. Obrazy SEM (a) HRoCG, (b) CHRoCG, (c) AHRoCG



Rysunek 26a-c. Obrazy SEM (a) RReCG, (b) CRReCG, (c) ARReCG

Bioodpad z fusów zwykłej kawy palonej ReCG (rysunek 26a): wykazuje zwartą strukturę z niewielką ilością widocznych porów, co jest typowe dla próbek przed karbonizacją. Widoczne są pierwotne pory biologiczne wynikające z budowy lignocelulozowej. Biowęgiel otrzymany z fusów zwykłej kawy palonej CReCG (rysunek 26b) ukazuje wyraźnie zwiększoną porowatość poprzez usunięcie lotnych składników i degradację struktury ligniny. Pory stają się bardziej otwarte i widoczne. Po aktywacji chemicznej, bioadsorbent AReCG (rysunek 26c) przedstawia strukturę znacznie bardziej mikroporowatą, co zwiększa powierzchnię właściwą próbki i jej potencjał jako bioadsorbentu.

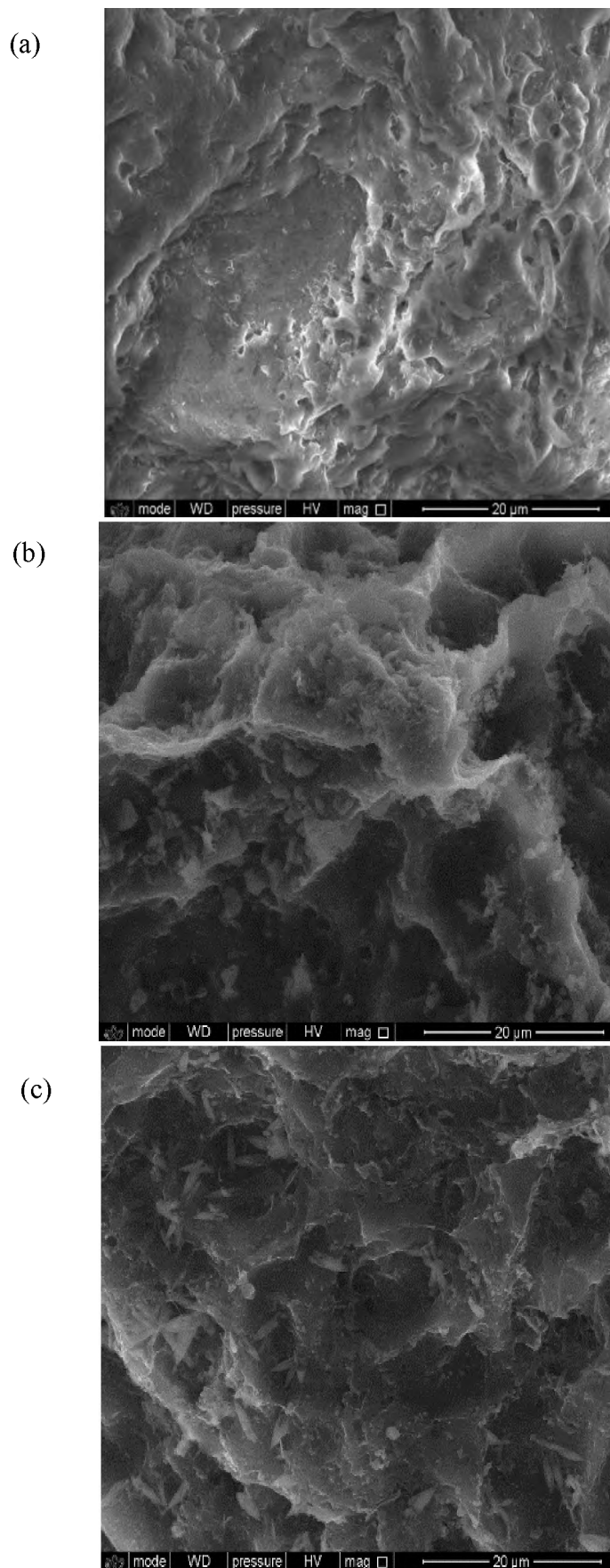
Bioodpad w postaci obierek z ziemniaków PP (rysunek 27a) przed modyfikacją charakteryzuje się zwartą strukturą i niewielką ilością porów. Bioodpad jest jeszcze bogaty w organiczne składniki, takie jak celuloza. Po procesie karbonizacji zwiększa się liczba porów, co widać na rysunku 27b, gdzie widzimy zdjęcie SEM biowęgla przygotowanego z obierek ziemniaków CPP. Widoczne są także nieregularne otwory świadczące o rozkładzie hemicelulozy. Proces aktywacji APP (rysunek 27c): Aktywacja prowadzi do intensywnego rozwinięcia struktury porowatej, co uwidacznia hierarchiczną sieć mikro- i mezoporów. Te zmiany widzimy na rysunku 27c, gdzie przedstawiona została struktura bioadsorbentu APP. Wskazuje ona na zaawansowaną aktywację i przygotowanie materiału do zastosowań sorpcyjnych.



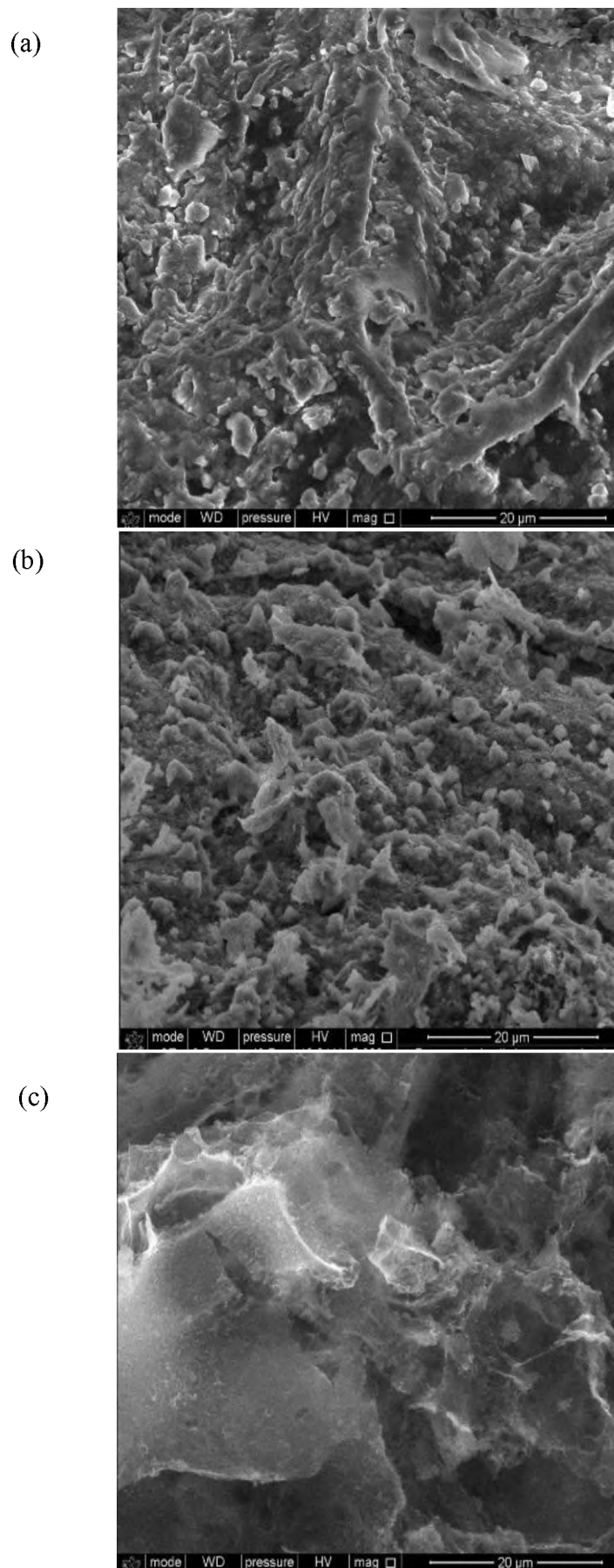
Rysunek 27a-c. Obrazy SEM (a) PP, (b) CPP, (c) APP

Biodpad w postaci obierek z ziemniaków PP (rysunek 27a) przed modyfikacją charakteryzuje się zwartą strukturą i niewielką ilością porów. Biodpad jest jeszcze bogaty w organiczne składniki, takie jak celuloza. Po procesie karbonizacji zwiększa się liczba porów, co widać na rysunku 27b, gdzie widzimy zdjęcie SEM biowęgla przygotowanego z obierek ziemniaków CPP. Widoczne są także nieregularne otwory świadczące o rozkładzie hemicelulozy. Proces aktywacji APP (rysunek 27c): Aktywacja prowadzi do intensywnego rozwinięcia struktury porowatej, co uwidacznia hierarchiczną sieć mezoporów. Te zmiany widzimy na rysunku 27c, gdzie przedstawiona została struktura bioadsorbentu APP. Wskazuje ona na niewielką działalność aktywatora i małą różnicę między powierzchnią biowęgla - rysunek 27b, a bioadsorbentu - rysunek 27c.

Struktura biodpadu przygotowanego z fusów herbaty TR (rysunek 28a) jest gęsta i mało porowata. Widoczne są tylko pory biologiczne. CTR (rysunek 28b): Proces karbonizacji usuwa lotne składniki i prowadzi do rozwoju większych porów, którego efekt widać na rysunku 18b w postaci struktury biowęgla z fusów herbaty. Pory stają się bardziej dostępne, a struktura mniej zwarta. Proces aktywacji chemicznej skutkuje znacznym rozwinięciem porowatości, co widać w strukturze bioadsorbentu ATR (rysunek 28c). Widoczne na rysunku 28c. liczne mikro- i mezopory, są kluczowe dla efektywnego adsorbowania gazów takich jak CO₂.



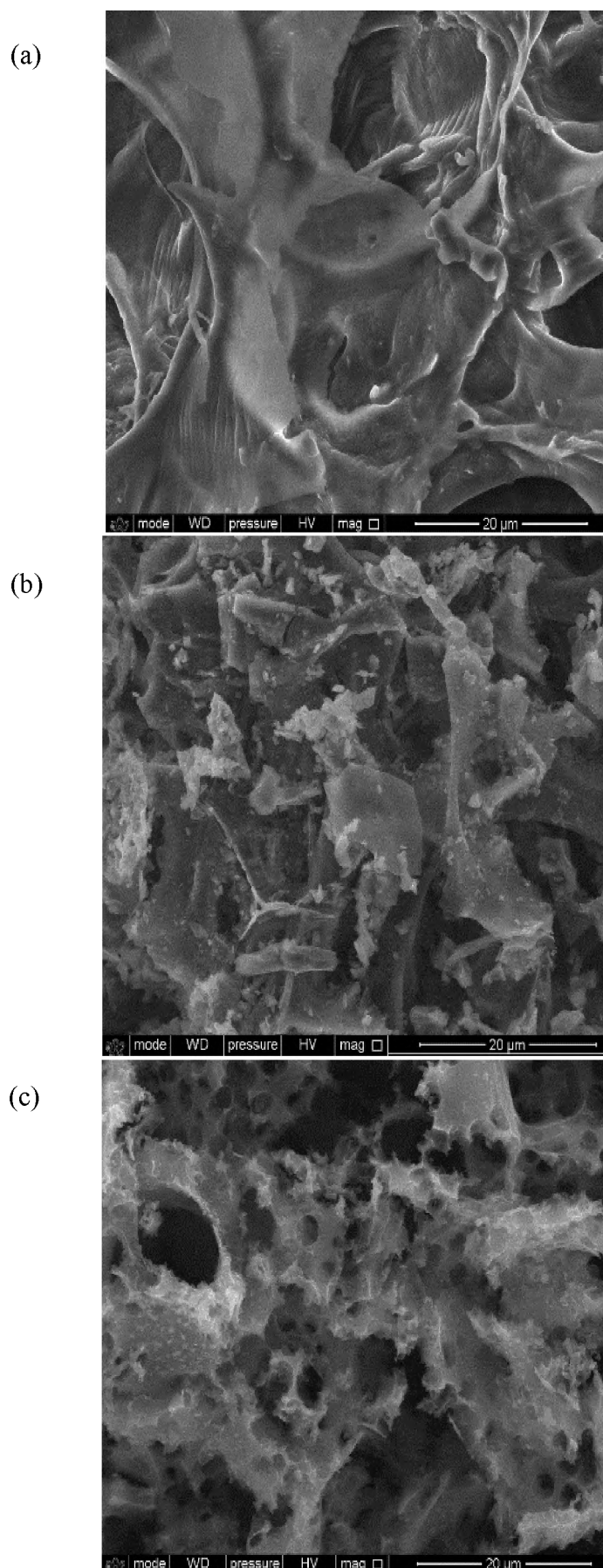
Rysunek 28a-c. Obrazy SEM (a) TR, (b) CTR, (c) ATR



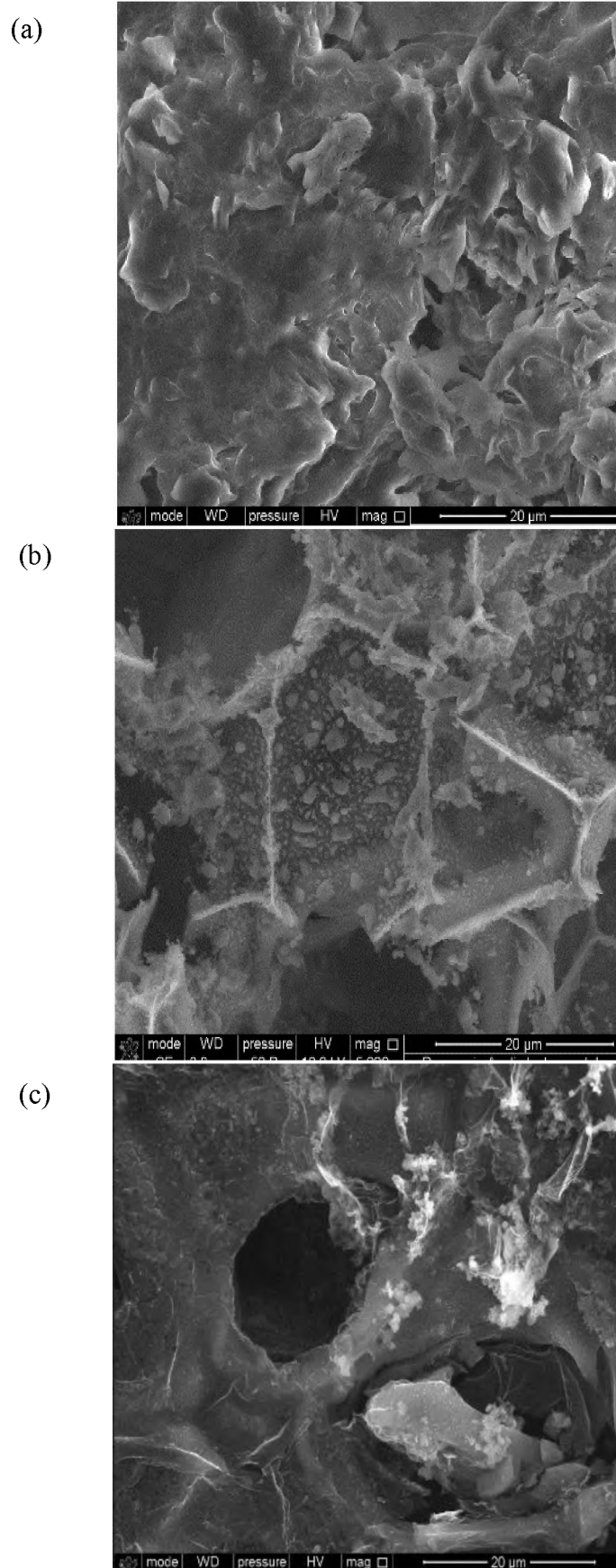
Rysunek 29a-c. Obrazy SEM (a) WGS, (b) CWGS, (c) AWGS

Biodopad z zielonych łupin orzecha włoskiego WGS (rysunek 29a) wykazuje zwartą, nieporowatą strukturę, z nielicznymi pierwotnymi porami wynikającymi z budowy naturalnej biodopadu. Proces karbonizacji powoduje rozwinięcie porowatości, głównie poprzez degradację ligniny i celulozy, co możemy zobaczyć na rysunku 29b przedstawiającym biowęgiel z zielonych łupin orzecha włoskiego (CWGS). Na rysunku 29c, przedstawiającym strukturę bioadsorbentu (AWGS), widoczne są większe otwory i nieregularne krawędzie, świadczące o zwiększonej reaktywności termicznej. Aktywacja prowadzi do znacznego wzrostu powierzchni porów, z dominacją mezoporów.

Biodopady przygotowane zarówno ze skorup orzecha włoskiego, jak i fusów zielonej kawy wykazują zbliżone właściwości strukturalne (rysunki 30a,b,c - 31a,b,c). W stanie surowym (WS – rysunek 30a) i (CGC – rysunek 31a) charakteryzują się one niską porowatością wynikającą z ich lignocelulozowej budowy. Proces karbonizacji prowadzi do powstania biowęgla (CWS – rysunek 30b) i (CGCG – rysunek 31b), w którym uwidaczniają się nowe, otwarte pory powstałe w wyniku usunięcia lotnych składników. Kolejny etap, czyli aktywacja chemiczna, znacznie zwiększa porowatość bioadsorbentu (AWS – rysunek 30c) i (AGCG – rysunek 31c) ujawniając hierarchiczne pory o różnej wielkości. To znacząco zwiększa powierzchnię właściwą materiału i czyni go bardziej efektywnym w procesach sorpcyjnych. Analogiczne zmiany strukturalne zachodzą zarówno w materiałach otrzymanych ze skorup orzecha włoskiego, jak i fusów zielonej kawy, co sugeruje ich podobny potencjał adsorpcyjny.



Rysunek 30a-c. Obrazy SEM (a) WS, (b) CWS, (c) AW



Rysunek 31a-c. Obrazy SEM (a) GCG, (b) CGCG, (c) AGC

6.1.5. Analiza powierzchni właściwej i wielkości porów

W tabeli 13 zestawiono parametry tekstury i powierzchni właściwej wyznaczone dla próbek bioodpadów, biowęgla i bioadsorbentów, wraz z ich oznaczeniami i krótkim objaśnieniem.

Dla próbek bioodpadów, biowęgla i bioadsorbentów wyznaczone zostały izotermy adsorpcji N₂. Pozwoliły one na określenie parametrów tekstury, takich jak: całkowita objętość porów (V_p), powierzchnia właściwa (S_{BET}), objętość mikroporów (W_0) i średnia szerokość mikroporów (L_0). W tabeli 13 Przedstawione zostały uzyskane wyniki umożliwiające porównanie zmian zachodzących w próbkach bioodpadów po procesach karbonizacji i aktywacji.

Tabela 13. Parametry tekstury i powierzchni właściwej.

Parametry tekstury		
Objętość porów	V_p	Ilość N ₂ zaadsorbowanego pod ciśnieniem względnym 0.99
Powierzchnia właściwa	S_{BET}	Równanie Brunauera-Emmetta-Tellera [123]
Objętość mikroporów	W_0	Izotermy N ₂ : Równanie Dubinina-Raduszkiewicza (DR) zakładające gęstość zaadsorbowanej fazy 0,808 cm ³ g ⁻¹ i pole przekroju poprzecznego 0,162 nm ² [130]
Średnia szerokość mikroporów	L_0	Równanie Stoeckli-Balleriniego [131]

Jak wynika z tabeli 14, proces karbonizacji i aktywacji zwiększa powierzchnię właściwą próbek. Dla wszystkich bioodpadów powierzchnia właściwa wzrosła z < 1 m²/g dla bioodpadów do 293 - 1604 m²/g dla bioadsorbentów. Największą powierzchnię właściwą wykazał bioadsorbent z obierek ziemniaczanych (1604 m²/g dla APP) i bioadsorbent z fusów mocno palonej kawy (1580 m²/g dla AHRoC). Nieco mniejszą powierzchnię właściwą uzyskano dla bioadsorbentu z zielonych łupin orzecha włoskiego (AWGS – 1376 m²/g).

Tabela 14. Właściwości struktury porowatej bioodpadów, biowęgla i bioadsorbentów

	Próbka	N ₂ adsorpcja (- 196 ° C)			
		S _{BET}	V _p	W ₀	L ₀
		m ² /g	cm ³ /g	cm ³ /g	nm
Kawa mocno palona	HRoCG	0.21	0.00006	n/a	1.54
	CHRoCG	18	0.008	0.004	1.36
	AHRoCG	1580	0.84	0.5	0.96
Kawa palona	ReCG	0.04	0.0024	n/a	n/a
	CRoCG	37	0.02	0.01	1.6
	AReC	863	n/a	n/a	n/a
Obierki ziemniaczane	PP	0.21	0.00005	0.00003	1.36
	CPP	3.17	0.004	0.001	1.36
	APP	1604	0.65	0.32	1.36
Herbata	TR	0.52	0.0004	0.0002	1.60
	CTR	115	0.05	0.02	1.27
	ATR	564	0.25	0.12	0.86
Zielone łupiny orzecha włoskiego	WGS	0.62	0.00	n/a	n/a
	CWGS	4.55	0.00	0.00	3.07
	AWGS	1376	0.64	0.34	1.21
Skorupy orzecha włoskiego	WS	0.17	0.0002	0.0001	1.6
	CWS	289	0.12	0.12	0.93
	AWS	416	0.20	0.18	0.86
Kawa zielona	GCG	n/a	n/a	n/a	n/a
	CGCG	0.18	0.00013	0.00	n/a
	AGCG	293	0.12	0.05	1.18

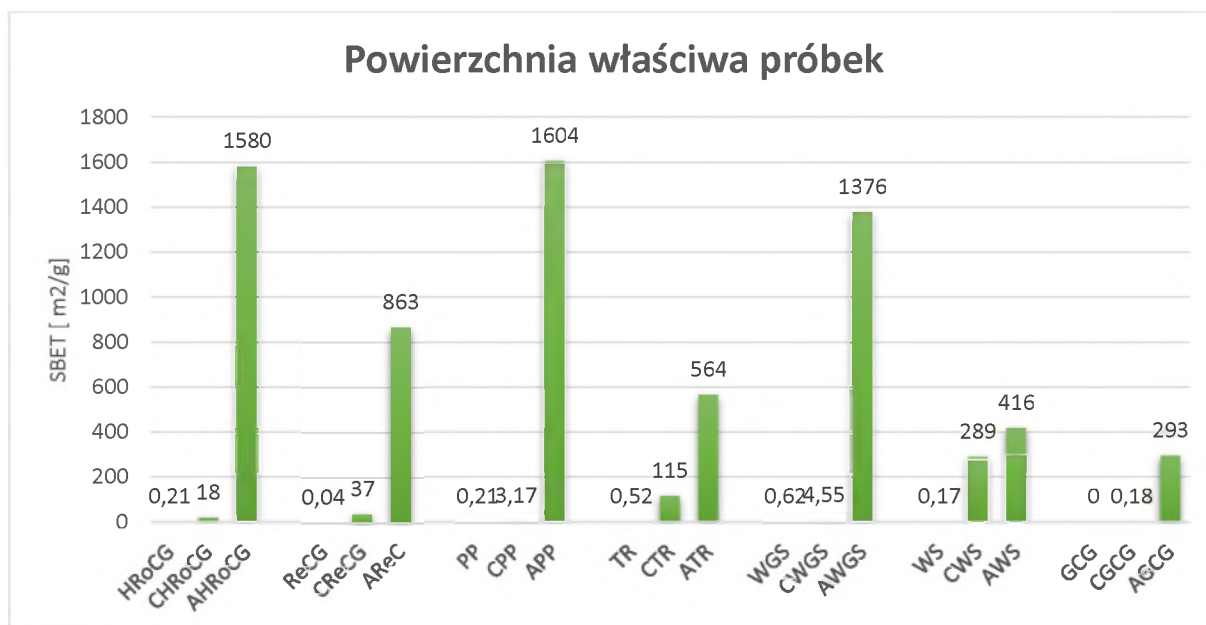
Dla wszystkich bioodpadów całkowita objętość porów wzrosła z 0-0.0024 cm³/g dla bioodpadów do 0,12 - 0.84 cm³/g dla bioadsorbentów. Największą całkowitą objętość porów stwierdzono w bioadsorbencie z fusów mocno palonej kawy (AHRoC - 0,84 cm³/g), a najmniejszą objętość porów dla bioadsorbentu z fusów herbaty (0,25 cm³/g - ATG).

Objętość mikroporów dla niektórych próbek była niewykrywalna lub nieobecna. Dla pozostałych bioodpadów była poniżej < 0.0002 cm³/g. Największą objętość mikroporów stwierdzono w bioadsorbencie z fusów mocno palonej kawy (AHRoC - 0,5 cm³/g) i bioadsorbencie z obierków ziemniaczanych (0,32 cm³/g - APP).

Średnia średnica mikroporów wahała się w granicach 1,36 do 1,6 nm dla bioodpadów. Dla bioodpadu z fusów zwykłej kawy palonej (ReCG) i zielonych łupin orzecha włoskiego nie została policzona. Największą średnią średnicę mikroporów stwierdzono w bioadsorbencie z obierek ziemniaczanych (APP- 1,36 nm), a najmniejszą średnią średnicę mikroporów dla bioadsorbentu z fusów herbaty i skorup orzecha włoskiego (ATG i AWS- 0,5 cm³/g).

Brak parametrów dla bioodpadu - zielonych łupin orzecha włoskiego (WGS) i bioodpadu z fusów zielonej kawy (GCG) wynikał ze słabo rozwiniętej porowatej powierzchni, co uniemożliwiało wykonanie analiz.

Rysunek 32. przedstawia powierzchnię właściwą bioodpadów, biowęgla oraz uzyskanych bioadsorbentów



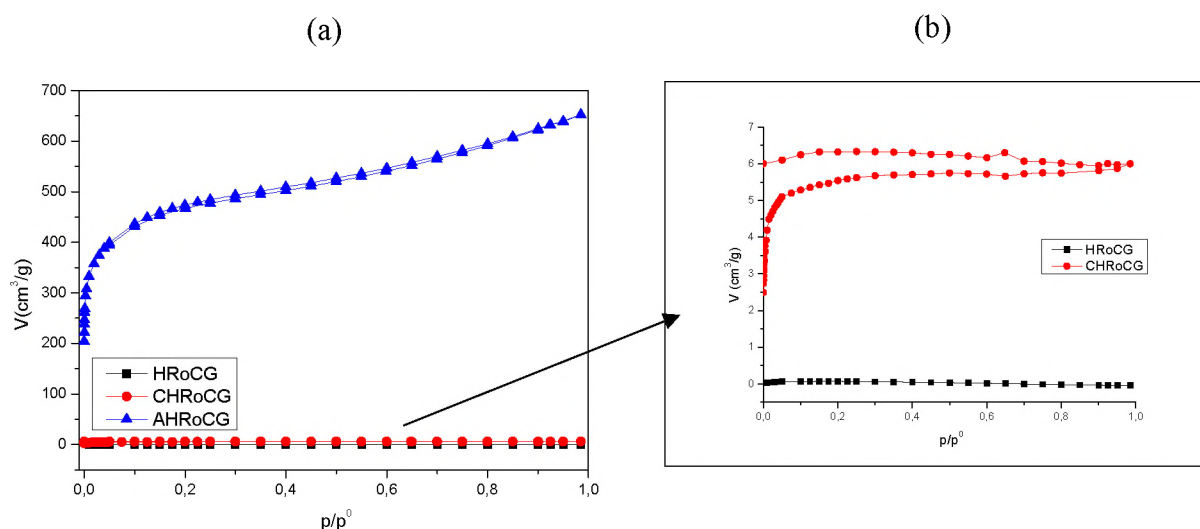
Rysunek 32. Powierzchnia właściwa bioodpadów, biowęgla i bioadsorbentów

Jak wynika z rysunku 32 proces aktywacji chemicznej przeprowadzony na uzyskanych z bioodpadów, biowęglach okazał się efektywny, co znajduje odzwierciedlenie w istotnym wzroście powierzchni właściwej w każdej z analizowanych próbek. Obserwowane rozwinięcie porowatości, potwierdza skuteczność zastosowanej metody w modyfikacji strukturalnej biowęgla, co bezpośrednio może przekładać się na ich właściwości sorpcyjne. Uzyskane wyniki wskazują na wysoki potencjał zastosowania tych bioadsorbentów w procesach wychwytu ditlenku węgla.

Rysunki 33a i b - 39a i b, przedstawiają izotermy adsorpcji i desorpcji N₂ dla otrzymanych bioodpadów, biowęgla i bioadsorbentów. Próbkki bioadsorbentów (AHROCG, ARReCG, APP, ATR, AWGS, AGCG) wykazują izotermę typu I według Międzynarodowej Unii Chemii Czystej i Stosowanej (IUPAC), co wskazuje, że większość N₂ jest adsorbowana pod niskim ciśnieniem bez obecności pętli histerezy. Izoterma typu I sugeruje, że adsorbent składa się głównie z mikroporów [179].

W przypadku próbek biowęgla, mamy do czynienia z izotermą typu IV (oprócz próbkki biowęgla z zielonych łupin orzecha włoskiego (CWGS) i fusów zielonej kawy (CGCG)). Ten rodzaj izoterm jest przypisywany materiałom mezoporowatym. Biowęgla wykazują pętle histerezy i największą adsorpcję pod niskim ciśnieniem.

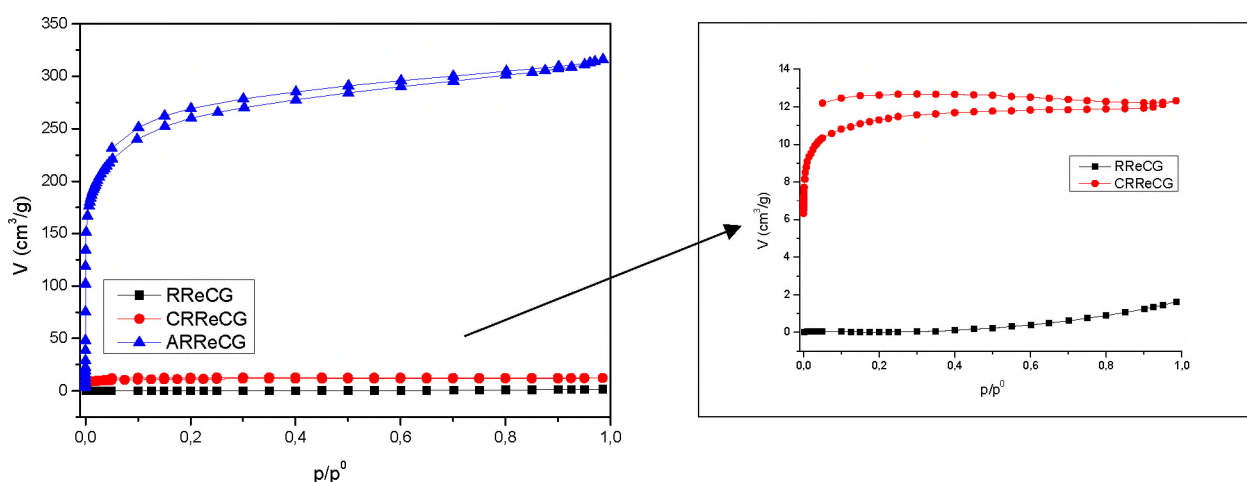
Bioodpady wykazują izotermę typu VI. Ten rodzaj izoterm jest charakterystyczny dla materiałów jednorodnych. Izoterma jest liniowa, płaska, jednocześnie z niewielkimi nierównościami.



Rysunek 33a i b. Izotermy adsorpcji N₂ w temperaturze -196°C dla próbek bioodpadu (HRoCG), biowęgla (CHRoCG) i bioadsorbentu (AHRoCG) z fusów mocno palonej kawy

Na rysunkach 33a i b przedstawione zostały izotermy adsorpcji próbek otrzymanych z fusów kawy mocno palonej. Struktura bioodpadu jest jednorodna o znikomej powierzchni właściwej i braku obecności porów. W przypadku biowęgla (CHRoCG), obecność izotermy typu IV świadczy o obecności mezoporów. Widoczna jest również pętla histerezy typu H2 świadcząca o oporach otwartych z dużymi przewężeniami. Przy niskich prężnościach względnych zachodzi formowanie się warstwy adsorbentu na adsorbencie. Na mezoporowatą strukturę wskazuje niska objętość porów Tabela 14.

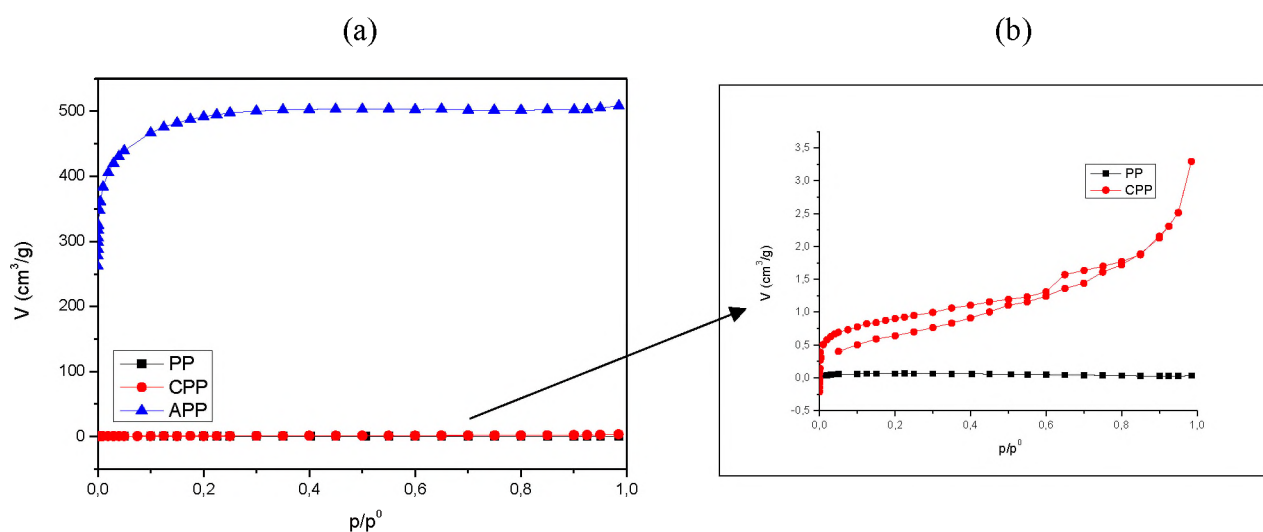
Bioadsorbent (AHRoCG) wykazuje się mikroporowatą strukturą o czym świadczy izoterma typu I. Bioadsorbent posiada wysoką objętość porów. Przy niskich prężnościach względnych następuje najwyższa adsorpcja.



Rysunek 34a i b. Izotermy adsorpcji N₂ w temperaturze -196°C dla próbek bioodpadu (RReCG), biowęgla (CRReCG) i bioadsorbentu (ARReCG) z fusów zwykłej kawy

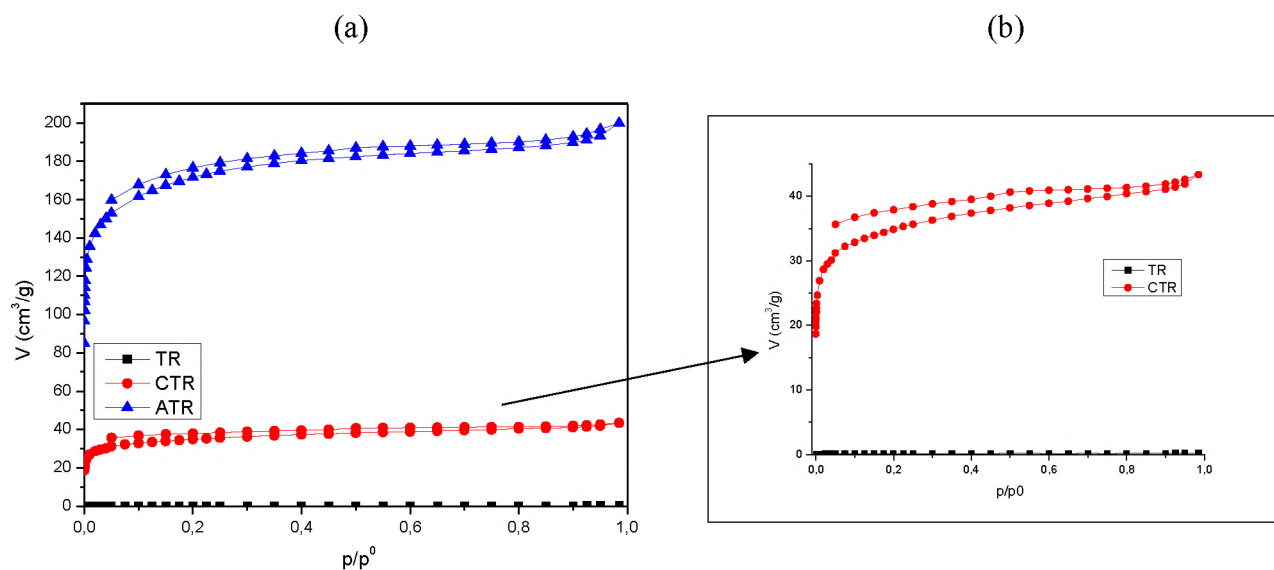
Na rysunkach 34a i b przedstawione zostały izotermy adsorpcji próbek z fusów zwykłej kawy palonej. Bioodpad (RReCG) wykazuje niewielką adsorpcję przy wysokich prężnościach par. Struktura bioodpadu jest jednorodna o znikomej powierzchni właściwej i braku obecności porów. Biowęgiel (CReCG) posiada strukturę mezoporowatą, o czym świadczy występowanie izotermy typu IV. Niska objętość porów o budowie otwartej z przewężeniami, o czym świadczy histereza typu H2.

Bioadsorbent (ARReCG) wykazuje się mikroporowatą strukturą o czym świadczy izoterma typu I. Bioadsorbent posiada wysoką objętość porów. Przy niskich prężnościach względnych następuje najwyższa adsorpcja.



Rysunek 35a i b. Izotermy adsorpcji N₂ w temperaturze -196°C dla próbek bioodpadu (PP), biowęgli (CPP) i bioadsorbentu (APP) z obierek ziemniaków

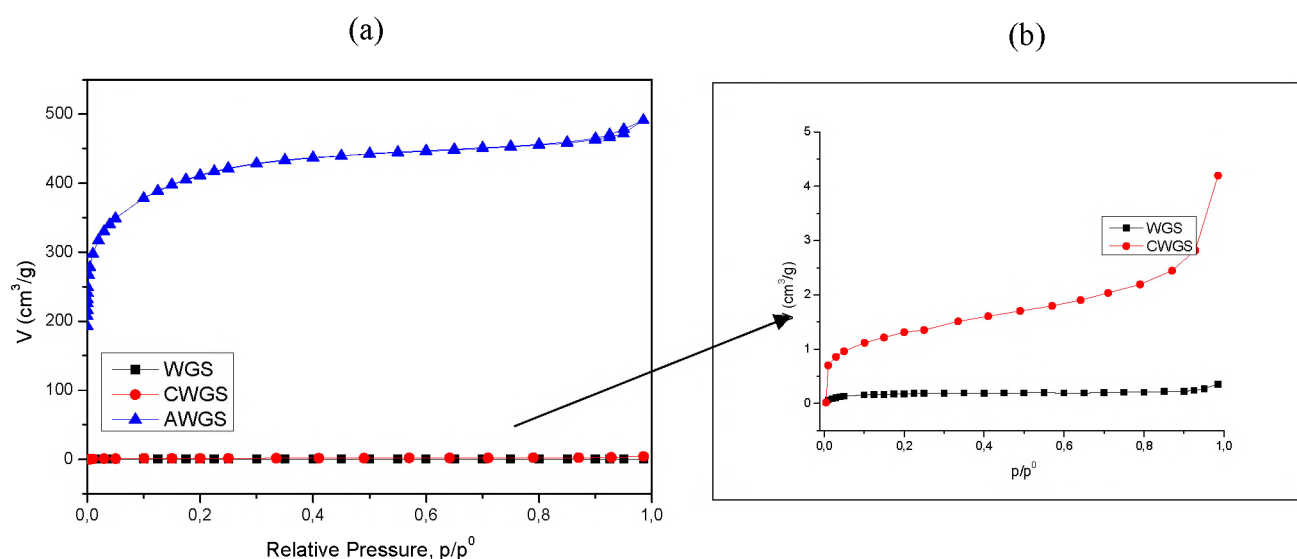
Na rysunkach 35a i b przedstawione izotermy adsorpcji próbek z obierek ziemniaczanych. Struktura bioodpadu jest jednorodna o znikomej powierzchni właściwej i braku obecności porów. Biowęgiel (CPP) posiada strukturę mezoporowatą, o czym świadczy występowanie izotermy typu IV. Niska objętość porów i obecność histerezy typu H4, świadczy o porach w kształcie wąskich szczelin powstałych między dwiema płaszczyznami. Bioadsorbent (APP) wykazuje się mikroporowatą strukturą o czym świadczy izoterma typu I. Bioadsorbent posiada objętość porów. Przy niskich prężnościach względnych następuje najwyższa adsorpcja.



Rysunek 36a i b. Izotermy adsorpcji N₂ w temperaturze -196°C dla próbek bioodpadu (TR), biowęgla (CTR) i bioadsorbentu (ATR) z fusów herbaty

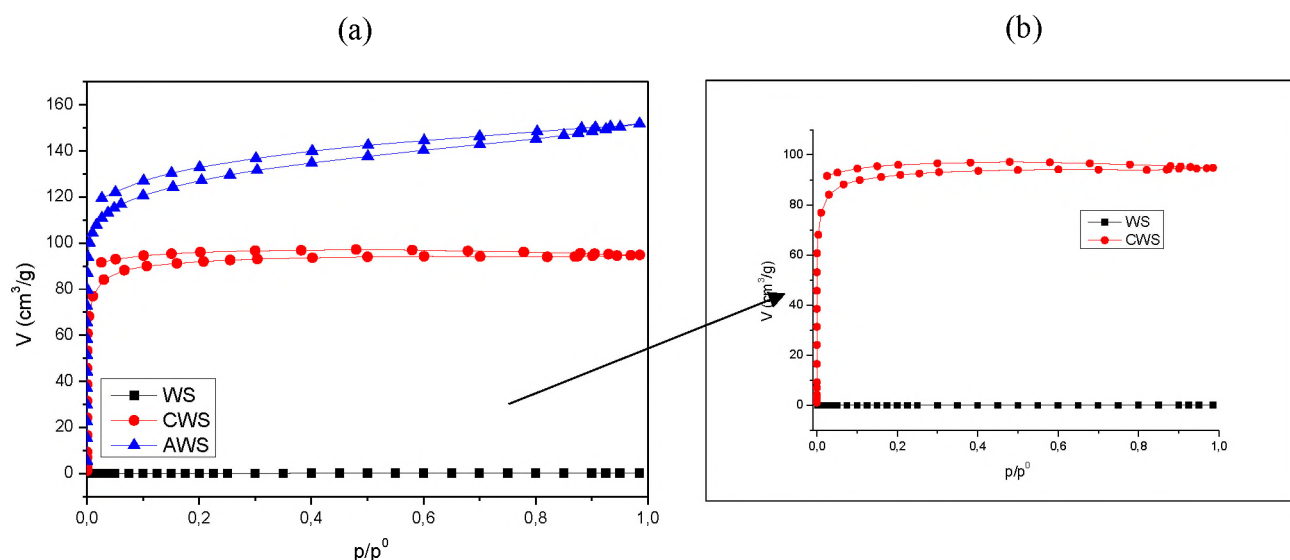
Na rysunku 36a i b przedstawione zostały izotermy adsorpcji próbek otrzymanych z fusów z herbaty - bioodpad (TR) nie wykazuje adsorpcji. W przypadku biowęgla (CTR), obecność izotermy typu IV świadczy o obecności mezoporów. Widoczna jest również pętla histerezy typu H2 świadcząca o oporach otwartych z dużymi przewężeniami. Przy niskich prężnościach względnych zachodzi formowanie się warstwy adsorbentu na adsorbencie. Na mezoporowatą strukturę wskazuje także niska objętość porów.

Bioadsorbent (ATR) – rysunek 37a wykazuje mikroporowatą strukturą, o czym świadczy izoterma typu I. Bioadsorbent posiada wysoka objętość porów. Przy niskich prężnościach względnych następuje najwyższa adsorpcja.



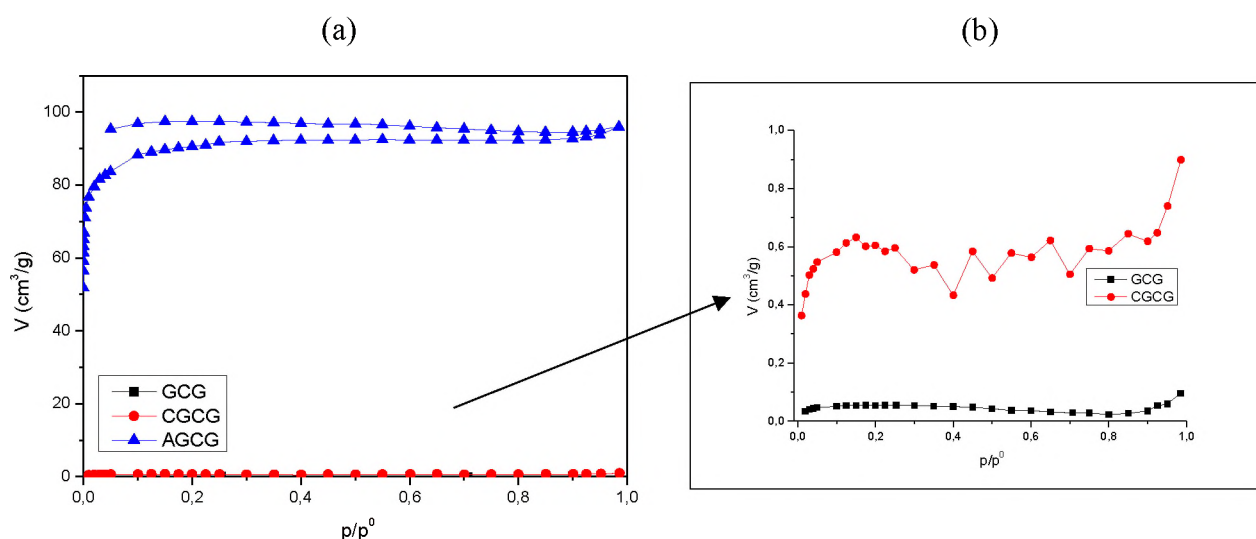
Rysunek 37a i b. Izotermy adsorpcji N₂ w temperaturze -196°C dla próbek bioodpadu (WGS), biowęgla (CWGS) i bioadsorbentu (AWGS) z zielonych łupin orzecha włoskiego

Na rysunkach 37a i b przedstawione zostały izotermy adsorpcji próbek otrzymanych z zielonych łupin orzecha włoskiego. Biodopad (WGS) nie wykazuje adsorpcji. Struktura biodopadu jest jednorodna o znikomej powierzchni właściwej i braku obecności porów. W przypadku biowęgla (CWGS) jak i bioadsorbentu (AWGS) obecność izotermy typu I mikroporowatej strukturze. Biowęgiel posiada niską objętość porów Bioadsorbent posiada wysoka objętość porów. Przy niskich prężnościach względnych następuje najwyższa adsorpcja.



Rysunek 38a i b. Izotermy adsorpcji N₂ w temperaturze -196°C dla próbek biodopadu (WS), biowęgla (CWS) i bioadsorbentu (AWS) z skorup orzecha włoskiego

Na rysunkach 38a i b przedstawione zostały izotermy adsorpcji próbek otrzymanych z zielonych łupin orzecha włoskiego. Struktura biodopadu jest jednorodna o znikomej powierzchni właściwej i braku obecności porów. W przypadku biowęgla (CWGS) jak i bioadsorbentu (AWGS) obecność izotermy typu IV świadczy o mezoporowatej strukturze. Biowęgiel i bioadsorbent posiadają dość wysoka objętość porów. Obecność histerezy typu H₄, świadczy o porach w kształcie wąskich szczelin powstałych między dwiema płaszczyznami. Przy niskich prężnościach względnych następuje najwyższa adsorpcja.



Rysunek 39a i b. Izotermy adsorpcji N₂ w temperaturze -196°C dla próbek bioodpadu (GCG), biowęgla (GCG) i bioadsorbentu (ACG) z fusów zielonej kawy

Na rysunkach 39a i b. przedstawione zostały izotermy adsorpcji próbek z fusów zielonej kawy. Bioodpad (GCG) wykazuje niewielką adsorpcję przy wysokich prężnościach par. Struktura bioodpadu jest jednorodna o znikomej powierzchni właściwej i braku obecności porów. Biowęgiel (CGCG) nie posiada charakterystycznej izotermy danego typu. Wykres nie posiada pętli.

Bioadsorbent (AGCG) posiada mikroporową strukturę o czym świadczy izoterma typu I. Bioadsorbent posiada wysoka objętość porów. Przy niskich prężnościach względnych następuje najwyższa adsorpcja.

W celu zbadania właściwości teksturalnych próbek przeprowadzono analizę rozkładu wielkości porów. Jak pokazano na rysunkach 40a i b – 46a i b, rozkłady wielkości porów dla próbek biowęgla są podobne, z minimalnymi różnicami w granicach błędów. Krzywe te pozwalają wnioskować o charakterze porowatości bioodpadów, biowęgla i bioadsorbentów. Generalnie próbki te wykazują małą porowatość.

Dla próbek bioadsorbentów największy udział w całkowitej objętości próbek mają pory o średnicy 0,86 nm dla AHRoCG, 1,18 nm dla APP, 0,86 dla ATR, 1,18 nm dla AWGS, 0,86 nm dla AWS, 1,18 nm dla AGCG. Brak krzywej dla bioadsorbentu z fusów zwykłej kawy (ARReCG) przypisuje się wyzwaniom związanym z pracą z próbką, która ulega znacznej elektryfikacji.

W przypadku próbek biowęgla pory o średnicy 1,36 nm dla CHRoCG, 1,18 nm dla CRReCG, 5,43 nm dla CPP, 1,18 nm dla CTR, 23,39 nm dla CWGS, 0,93 nm dla CWS, 20,06 nm dla CGCG mają największy udział w całkowitej objętości próbek.

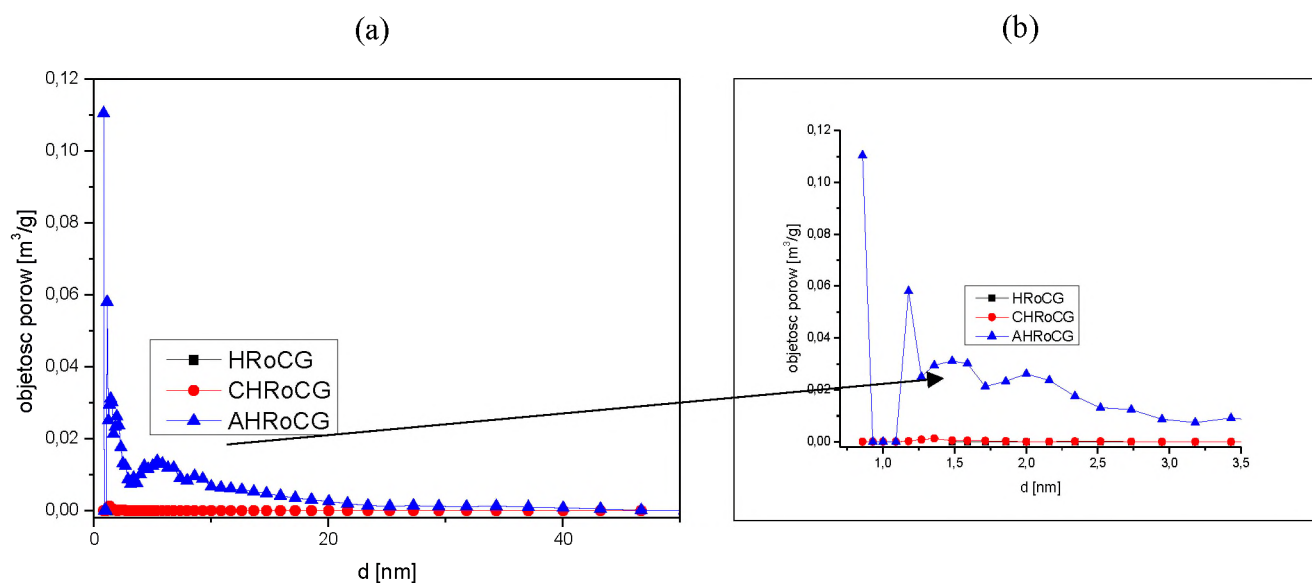
W przypadku bioodpadów średnica porów 1,6 nm dla HRoCG, 6,35 dla RReCG, 1,36 nm dla PP, 1,48 nm dla TR, 34,33 nm dla WGS, 1,48 nm dla WS stanowi największą część całkowitej objętości próbki. W przypadku próbki GCG nie zostały zarejestrowane pory.

Najmniejsze mikropory, poniżej 2 nm i, obserwuje się w próbce bioadsorbentu z fusów mocno palonej kawy (AHRoCG) widocznego na rysunku 40b. Biowęgiel z fusów zwykłej

kawy (CReCG) widoczny na rysunku 41b., wykazuje znaczny potencjał adsorpcji i znaczną liczbę mikroporów przekraczających 2 nm. Bioadsorbent otrzymany z obierek ziemniaczanych (APP) – rysunek 42b, ma najwyższy pik mikroporów wynoszący 1,2 nm, natomiast bioadsorbent otrzymany z fusów herbacianych (ATG) na rysunku 43b, ma pik przy 0,8 nm, podobnie jak bioadsorbent otrzymany z skorup orzecha włoskiego (AWS) na rysunku 45b, ale z większym stężeniem.

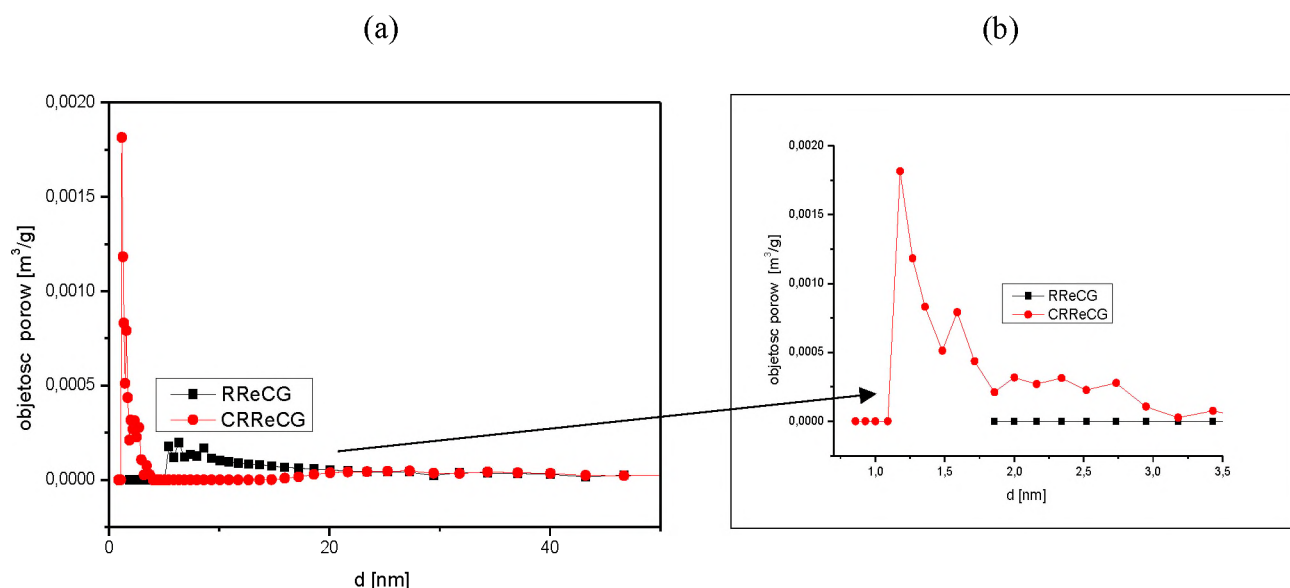
Biowęgiel otrzymany z zielonych łupin orzecha włoskiego (AWGS) widoczny na rysunku 44b, wykazuje szeroki zakres mikroporów w zakresie od 1,2 nm do 3,4 nm.

Bioadsorbent otrzymany z fusów kawy mocno palonej (AHRoCG) – rysunki 40 a i b, charakteryzuje się najszerszym zakresem mikroporów.



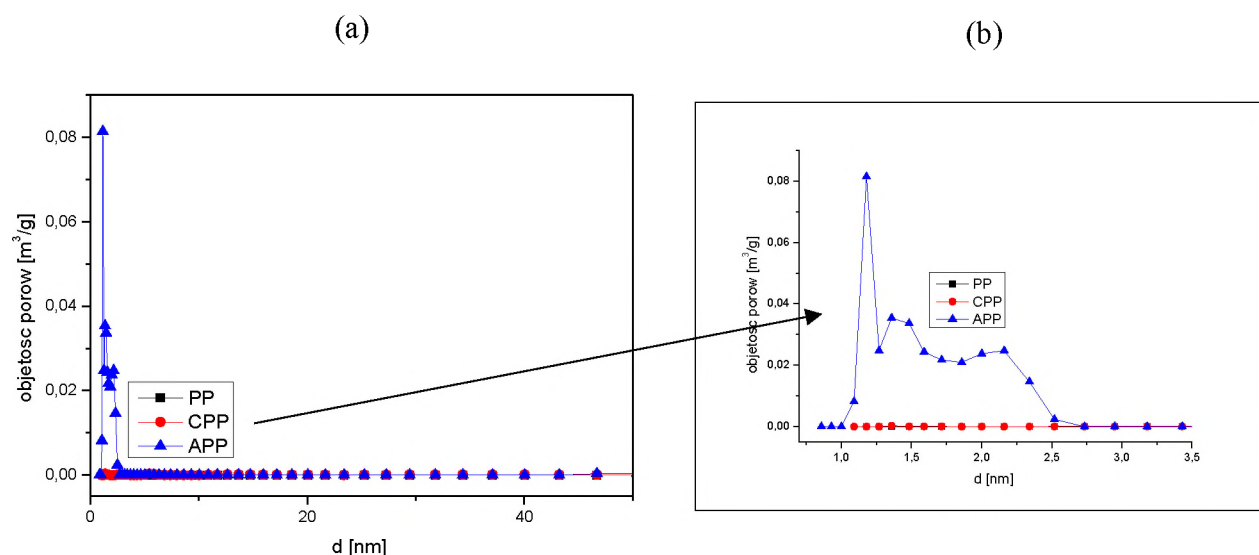
Rysunek 40a i b. Rozkład objętości porów według ich średnicy dla bioodpadu (HRoCG), biowęgla (CHRoCG) i bioadsorbentu(AHRoCG) z fusów mocno palonej kawy

Jak wynika z rysunków 40 a i b. największy udział w całkowitej objętości porów bioadsorbentu AHRoCG mają pory o średnicy 0,86 nm. Ich objętość w próbce to aż 0,11 m²/g. Drugimi pod względem objętości są pory o średnicy 1,18 nm w objętości 0,05 m²/g. Dla biowęgla CHRoCG pory o średnicy 1,36 nm przy objętości 0,0013 m²/g (czyli 84-krotnie mniej niż w przypadku bioadsorbentu AHRoCG). W przypadku bioodpadu widoczne są tylko dwa rodzaje mikroporów 1,48 i 1,56 nm przy objętości 0,00000268 m²/g (czyli 41 tys. mniej niż w przypadku bioadsorbentu AHRoCG).



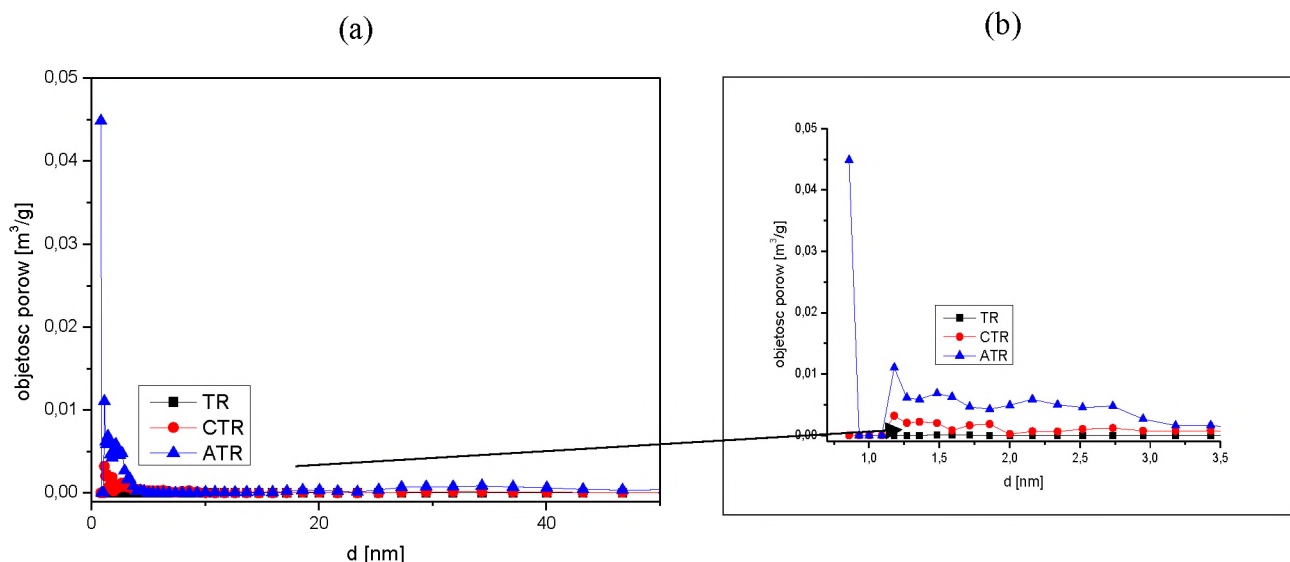
Rysunek 41a i b. Rozkład objętości porów według ich średnicy dla bioodpadu (RReCG), biowęgla (CReCG) z fusów zwykłej kawy

Rysunki 41 a i b pokazują rozkład objętości porów według ich średnicy dla bioodpadu i biowęgla z fusów zwykłej kawy. Nie udało się zarejestrować wyników badań dla próbki bioadsorbentu ARReCG ze względu na silną elektryfikację. Dla próbki biowęgla CReCG widoczne są mikropory o średnicy poniżej 2 nm w objętości 0,0002- 0,0003 m^2/g . Dla bioodpadu RReCG pory zaczynają się od 2 nm w objętości 0,001 m^2/g .



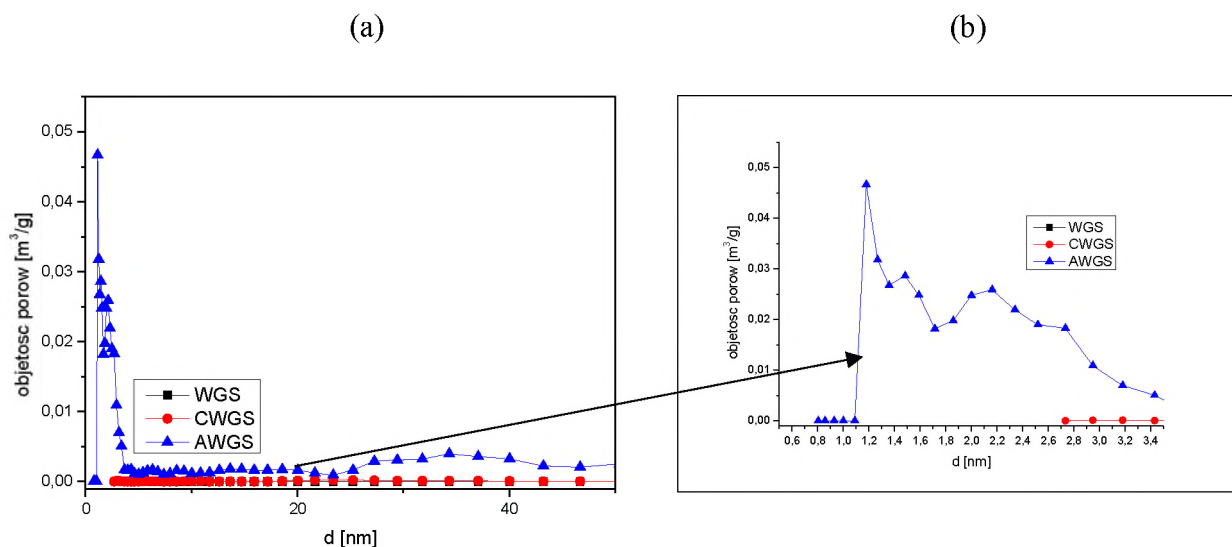
Rysunek 42a i b. Rozkład objętości porów według ich średnicy dla bioodpadu (PP), biowęgla (CPP) i bioadsorbentu (APP) z obierek ziemniaka

Dla próbki bioadsorbentu APP – rysunki 42 a i b, widoczne są pory między 1 a 2,5 nm w objętości 0,002 do 0,035 m³/g. Dla biowęgla CPP pory o średnicy 1,36 nm i potem powyżej 5 nm są w przeważającej objętości od 0,000353 m²/g do 0,000362 m²/g. Dla bioodpadu PP widoczne są tylko o średnicy 1,35 nm w objętości 0,0000316 m²/g.



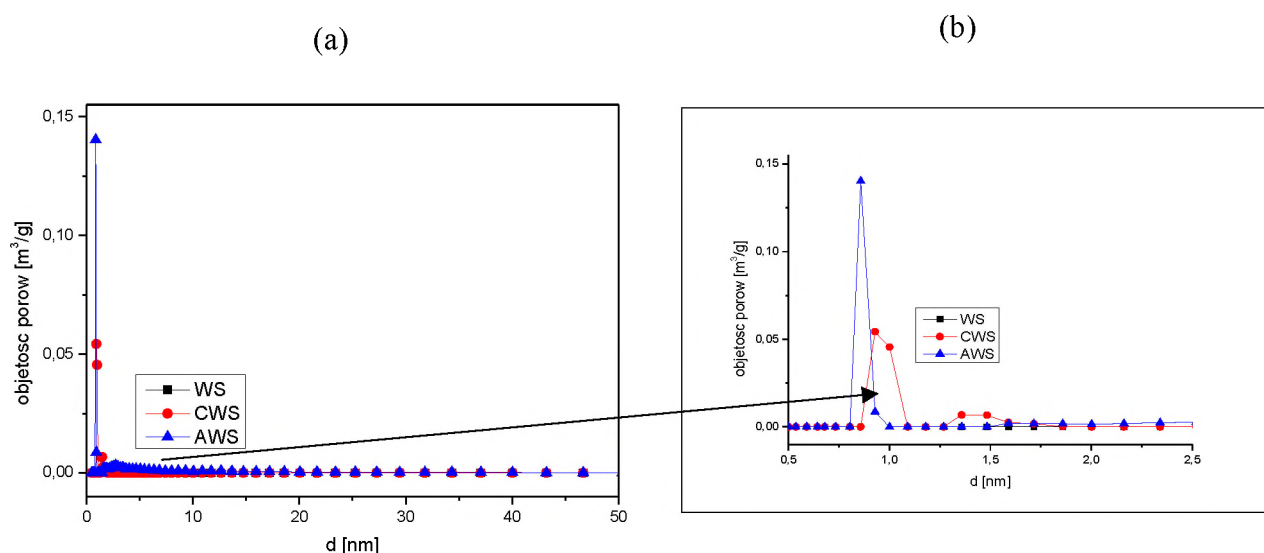
Rysunek 43a i b. Rozkład objętości porów według ich średnicy dla bioodpadu (TR), biowęgla (CTR) i bioadsorbentu (ATR) z fusów herbaty

Próbka bioadsorbentu ATR posiada najwięcej mikroporów o średnicy 0,86 nm w objętości 0,044 m²/g. Dla biowęgla CTR są widoczne pory o średnicy 1,17 nm w objętości 0,00321 m²/g. Dla bioodpadu TR są widoczne pory o średnicy między 1,4 a 3 nm w średniej objętości 0,0000599 m²/g.



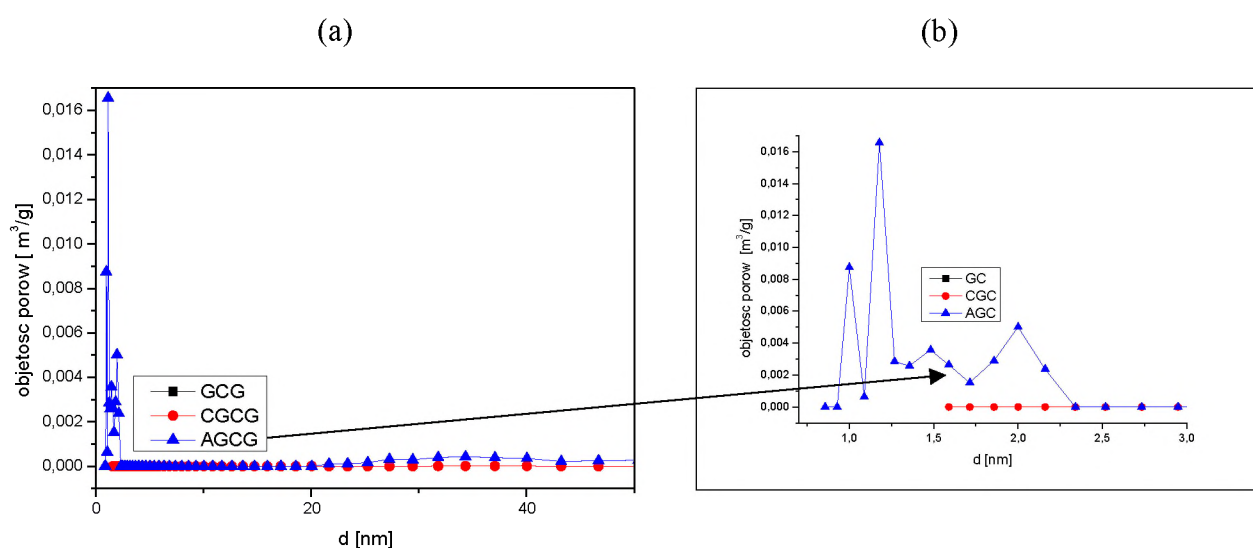
Rysunek 44a i b. Rozkład objętości porów według ich średnicy dla bioodpadu (WGS), biowęgla (CWGS) i bioadsorbentu z zielonych łupin orzecha włoskiego

Próbka bioadsorbentu AWS ma najwięcej mikroporów między 1,17, a 2,94 nm w objętości 0,0046 do 0,01 m²/g. Dla biowęgla CWGS najwięcej mikroporów ma średnicę 3,18 nm przy objętości 0,0001 m²/g. Natomiast dla bioodpadu WGS w największej objętości są widoczne pory o średnicy powyżej 29 nm.



Rysunek 45a i b. Rozkład objętości porów według ich średnicy dla bioodpadu (WS), biowęgla (CWS) i bioadsorbentu z skorup orzecha włoskiego

Dla bioadsorbentu AWS na rysunku 45b, widoczny jest pik, przy którym widoczne są mikropory o średnicy 0,86 nm przy objętości 0,15 m²/g. Dla biowęgla CWS mamy mikropory o średnicy 0,92 i 1 nm w objętości 0,05 i 0,04 m²/g – rysunek 45b. Dla bioodpadu WS pory o średnicy 1,48 nm i 1,71 nm przy objętości 0,000018 i 0,0000164 m²/g – rysunek 45b.



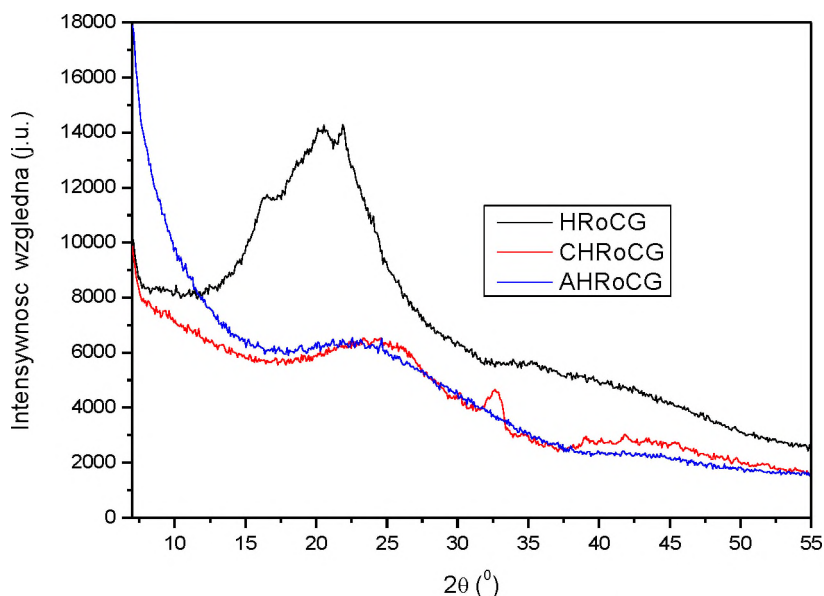
Rysunek 46 a i b. Rozkład objętości porów według ich średnicy dla biowęgla (GCG), biowęgla (CGCG) i bioadsorbentu z fusów zielonej herbaty (AGCG)

Dla bioadsorbentu AGCG widoczny są mikropory o średnicy poniżej 2,16 nm przy objętości 0,002 do 0,008 m³/g na rysunku 46b. Dla biowęgla CGCG na rysunku 46a, widoczne są pory powyżej 18 nm. Dla bioodpadu GCG nie odnotowano widocznych porów na jego powierzchni.

6.1.6. Analiza rentgenograficzna

Analiza dyfraktograficzną proszków (P-XRD) bioodpadów, biowęgla oraz bioadsorbentów, pozwoliła na zbadanie struktury krystalicznej próbek, co jest kluczowe dla oceny jakości i właściwości adsorpcyjnych materiałów węglowych.

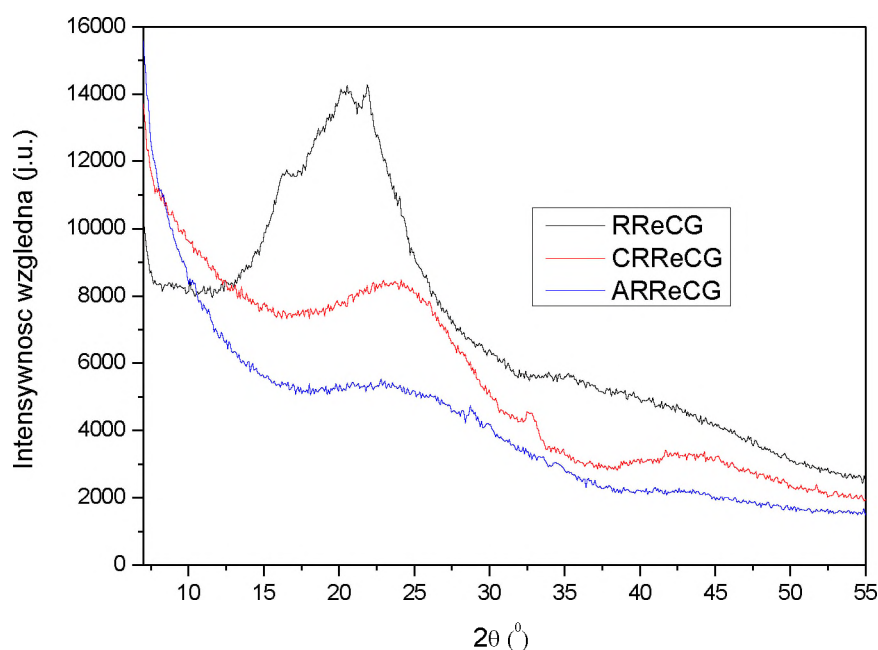
Uzyskane wyniki porównano z raportowanymi w Międzynarodowym Centrum Danych Dyfrakcyjnych (ICDD) wynikami dla zebranych proszków wzorcowych. We wszystkich próbkach bioodpadów widoczna jest wysoka intensywność pików, świadcząca o dobrze zdefiniowanej nieuporządkowanej strukturze. Każda próbka wykazuje szerokie piki przy $2\theta = 24^\circ$ i 44° . Piki te można powiązać z typowymi właściwościami węgla [184]. Wraz z przeprowadzanymi procesami takimi jak karbonizacja, a następnie aktywacja bioodpadów, intensywność pików maleje i następuje ich wygładzenie. Procesy karbonizacji i aktywacji znacznie redukują krystaliczność próbek. Mallesh i in. wykazali podobne zmiany w analizie XRD przygotowanego przez siebie adsorbentu na bazie łupin lokalnego orzecha aktywowanego wodorotlenkiem sodu [185].



Rysunek 47. Widma XRD bioodpadu (HRoCG), biowęgla (CHRoCG) i bioadsorbentu (AHRoCG) z fusów mocno palonej kawy

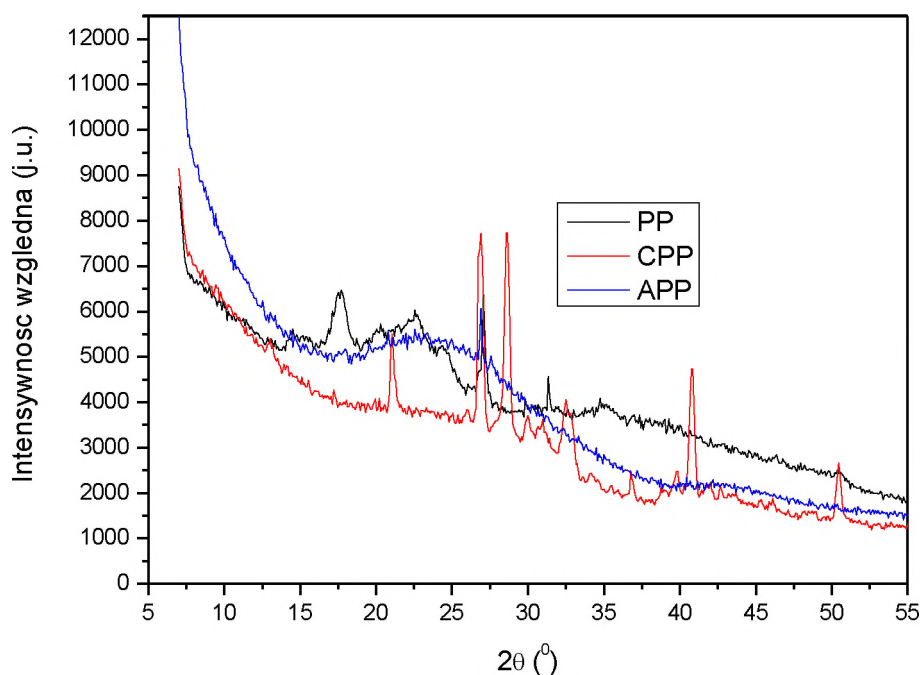
Szeroki pik przy 24° dla bioodpadu HRoCG jest charakterystyczny dla próbek o właściwościach węgla. Pik ten jest powiązany z wysoce nieuporządkowaną strukturą krystaliczną składającą się zarówno z alifatycznych łańcuchów bocznych węgla,

jak i amorficznej struktury węgla. Dla próbek biowęgla CHRoCG i bioadsorbentu AHRoCG nastąpiło jego wygładzenie odpowiednio po procesie karbonizacji i aktywacji.



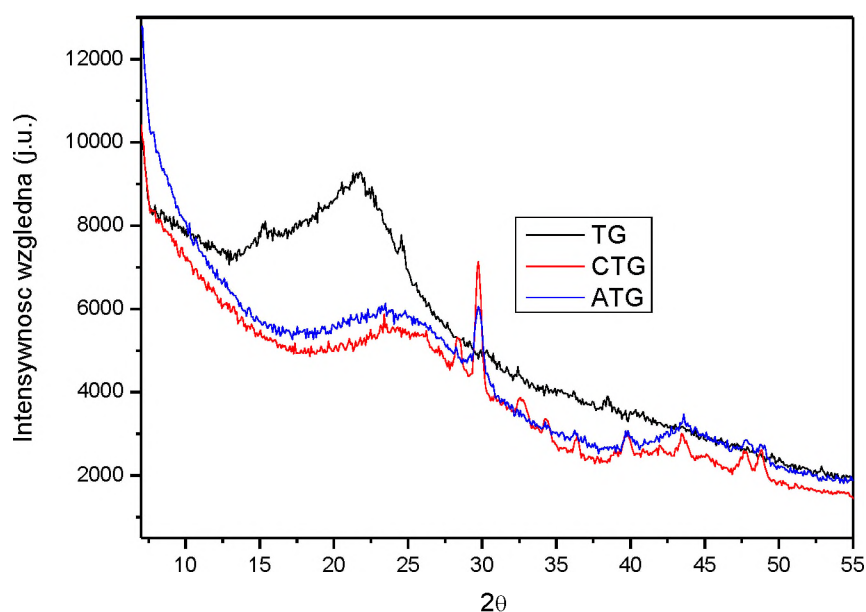
Rysunek 48. Widma XRD próbki bioodpadu (RReCG), biowęgla (CRReCG) i bioadsorbentu (ARReCG) z fusów zwykłej kawy

Szeroki pik przy 24° dla bioodpadu RReCG jest charakterystyczny dla próbek o właściwościach węgla. Pik ten wiąże się z wysoce nieuporządkowaną strukturą krystaliczną, która obejmuje zarówno alifatyczne łańcuchy boczne węgla, jak i amorficzną strukturę węgla. W przypadku próbek biowęgla CRReCG oraz bioadsorbentu ARReCG zaobserwowano jego wygładzenie, co jest efektem kolejno procesu karbonizacji i aktywacji.



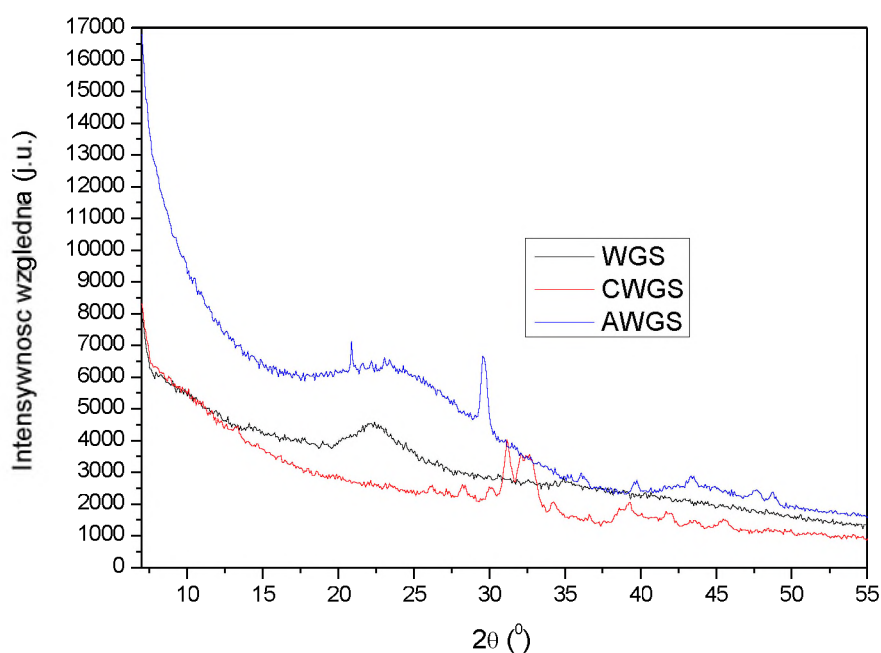
Rysunek 49. WidmaXRD próbki bioodpadu (PP), biowęgla (CPP) i bioadsorbentu(APP) z obierek ziemniaków

Widma XRD dla próbek pochodzących z bioodpadu (PP) oraz biowęgla (CPP) i bioadsorbentu (APP) jest mocno nieregularne z wieloma pikami. Charakterystyczny szeroki pik przy 24° jest widoczny tylko dla bioodpadu (PP). Ostre piki dla próbki CPP przy $2\theta = 28, 31, 41^\circ$ związane z rozwijającą się strukturą warstw grafenowych, ale mocno nieuporządkowaną na tym etapie.



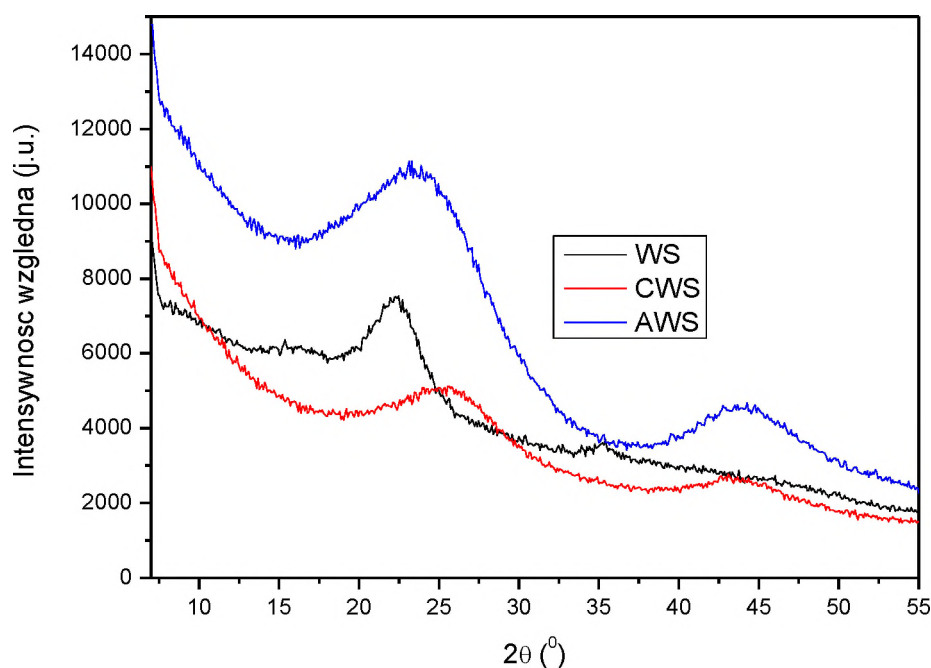
Rysunek 50. Widma XRD bioodpadu (TG), biowęgla (CTG) i bioadsorbentu (ATG) z fusów herbaty

Szeroki pik przy 24° dla bioodpadu TG wskazuje na właściwości charakterystyczne dla materiałów węglowych. Jest on związany z wysoce nieuporządkowaną strukturą krystaliczną, obejmującą zarówno alifatyczne łańcuchy boczne, jak i amorficzne regiony węgla. Dla próbek biowęgla CTG oraz bioadsorbentu ATG zaobserwowano stopniowe wygładzenie tego piku, wynikające odpowiednio z procesów karbonizacji i aktywacji. Nieznaczny ostry pik przy $2\theta = 31^\circ$ może być związany z rozwijającą się strukturą warstw grafenowych, choć wciąż nieuporządkowaną.



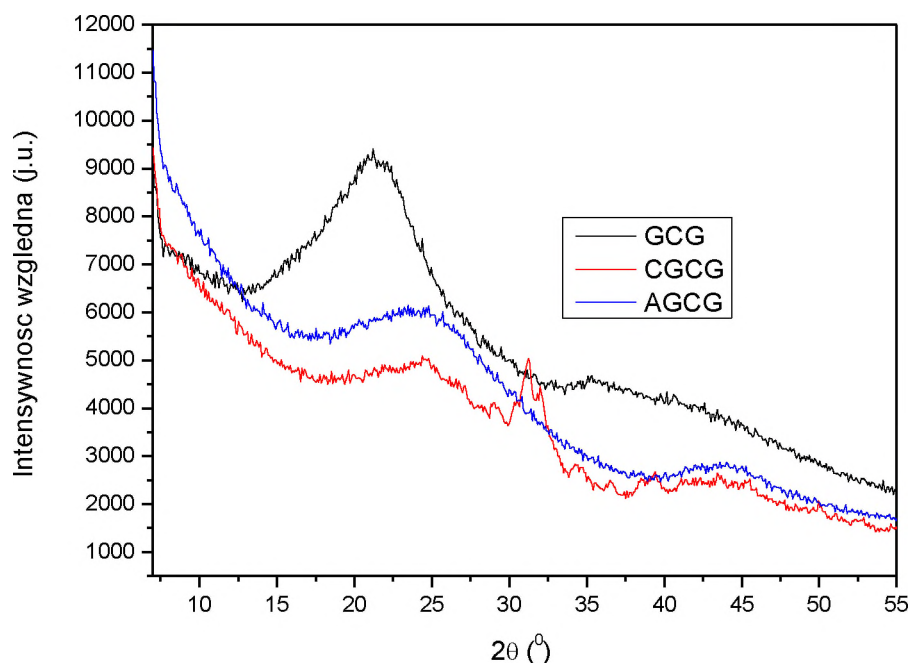
Rysunek 51. Widma XRD bioodpadu (WGS), biowęgla (CWGS) i bioadsorbentu z zielonych łupin orzecha włoskiego

Szeroki pik przy 24° dla bioodpadu jest wyraźnie mniej intensywny niż w przypadku pozostałych bioodpadów i również wraz z procesami modyfikacji ulega ona wygładzeniu. Ponadto próbki biowęgla CWGS oraz bioadsorbentu AWGS mają bardziej poszarpaną strukturę, która może świadczyć o nieuporządkowanej strukturze grafenowej.



Rysunek 52. Widma XRD bioodpadu (WS), biowęgla (CWS) i bioadsorbentu z skorup orzecha włoskiego

Szeroki pik przy 24° dla bioodpadu WS jest charakterystyczny dla materiałów węglowych i wskazuje na obecność wysoce nieuporządkowanej struktury krystalicznej, obejmującej zarówno alifatyczne łańcuchy boczne, jak i amorficzne regiony węgla. W przypadku próbek biowęgla CWS oraz bioadsorbentu AWS zaobserwowano stopniowe wygładzenie tego piku, co wynika odpowiednio z procesów karbonizacji i aktywacji. Dodatkowo, nieznaczny ostry pik przy $2\theta = 31^\circ$ może świadczyć o początkowym rozwoju uporządkowanej struktury grafenopodobnej, mimo że pozostaje ona częściowo nieuporządkowana.



Rysunek 53. Widma XRD bioodpadu(GCG), biowęgla (CGCG) i bioadsorbentu z fusów zielonej herbaty (AGCG)

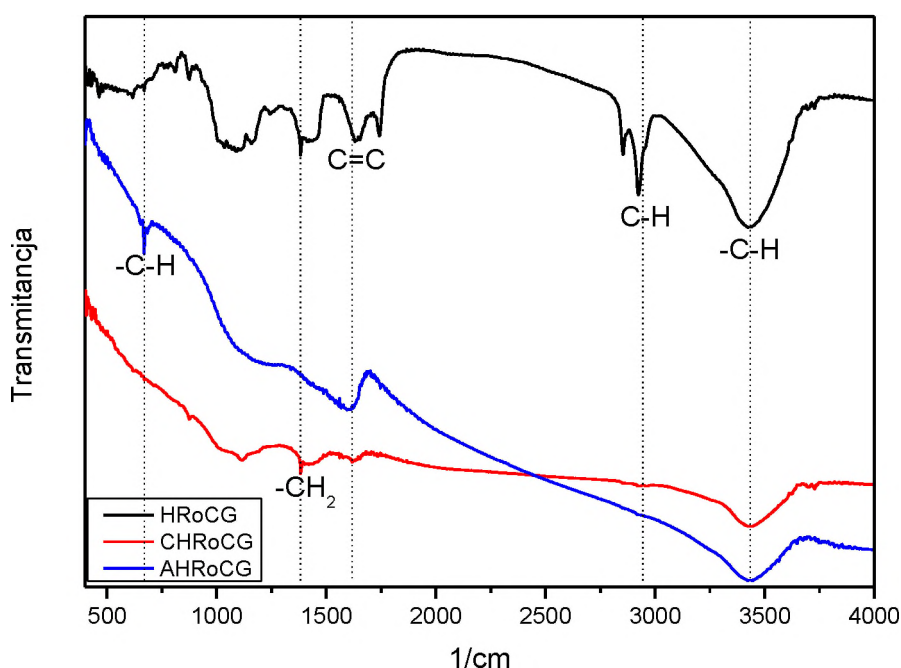
Szeroki pik przy 24° obserwowany dla bioodpadu GCG jest charakterystyczny dla materiałów węglowych i wskazuje na obecność nieuporządkowanej struktury krystalicznej, zawierającej zarówno alifatyczne łańcuchy boczne, jak i amorficzne regiony węgla. W próbkach biowęgla CGCG oraz bioadsorbentu AGCG zaobserwowano stopniowe wygładzenie tego piku, co jest efektem procesów karbonizacji i aktywacji. Ponadto, ostry pik przy $2\theta = 31^\circ$ może sugerować formowanie się początkowych elementów uporządkowanej struktury grafenopodobnej, chociaż jej pełne uformowanie nie zostało jeszcze osiągnięte.

6.1.7. Analiza spektroskopowa FTIR

Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR) jest powszechnie stosowaną techniką analityczną, wykorzystywaną do identyfikacji i charakterystyki związków chemicznych oraz analizy struktury molekularnej materiałów.

Na rysunkach 47-53. przedstawiono widma FTIR próbek bioodpadów, biowęgla i bioadsorbentów. Każde widmo zawiera informacje o charakterystycznych grupach funkcyjnych obecnych w materiałach.

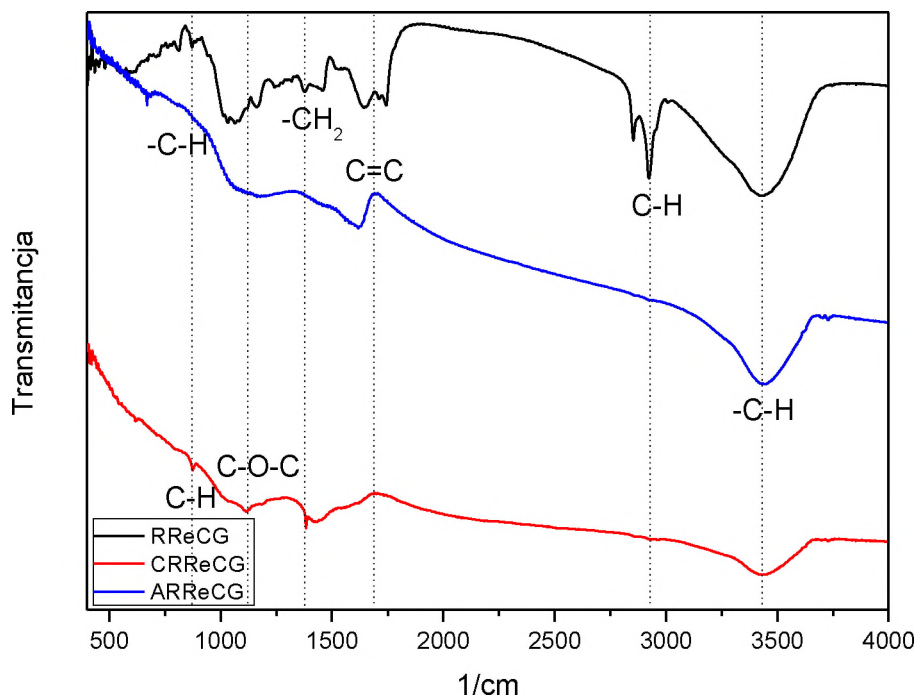
Widma czystej biomasy charakteryzują się większą zmiennością i większą liczbą pasm w każdym widmie, a wraz z wprowadzonymi modyfikacjami widmo w większości przypadków staje się gładkie. Po procesie karbonizacji ulega zwiększeniu intensywność pochodzących od wiązań C-H, C=O, i C=C: co wskazuje na grafityzację. Pojawienie się nowych pasm lub zmiany intensywności istniejących pasm sugeruje tworzenie nowych struktur tlenowych i rozwinięcie porowatości. Zwiększenie aromatyzacji materiałów po procesach aktywacji jest kluczowe dla ich efektywności jako bioadsorbentów.



Rysunek 54. Widmo FT-IR bioodpadu (HRoCG), biowęgla (CHRoCG) i bioadsorbentu z fusów mocno palonej kawy (AHRoCG)

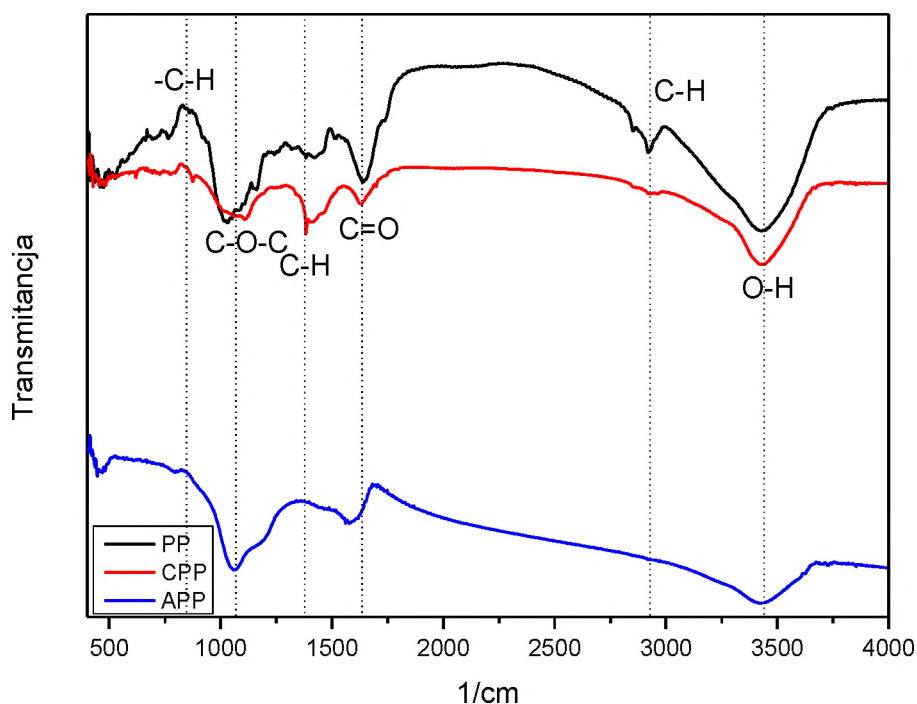
Intensywność drgania przy około 873 cm⁻¹ zostało przypisane do wiązań C-H pierścienia aromatycznego, które jest widoczne dla próbki bioadsorbentu otrzymanego z fusów mocno palonej kawy AHRoCG, odpowiada wiązaniu –C-H [191]. Potwierdza to, że wraz ze wzrostem temperatury konwersji termochemicznej następowała stopniowa aromatyzacja materiału węglowego. Wskazuje to, że aktywacja KOH sprzyja grafityzacji biowęgla. Pasma w zakresie 1000-1300 cm⁻¹ sugerują obecność eterowych grup tlenowych CH₂, są one widoczne dla bioodpadu z fusów mocno palonej kawy (HRoCG), jak i biowęgla CHRoCG. Przy około

1605 cm⁻¹ zidentyfikowano rozciągające drgania wiązań C=C pochodzące od związków aromatycznych widoczne dla bioadsorbentu AHHRoCG. Pasma przy 2950 cm⁻¹ widoczne tylko dla bioodpadu HRoCG i pasma przy 3450 cm⁻¹, którego intensywność zmniejsza wraz z modyfikacją bioodpadu (HRoCG), przez biowęgiel (CHRoCG) do bioadsorbentu (AHRoCG), odpowiadają wiązaniu –C-H.



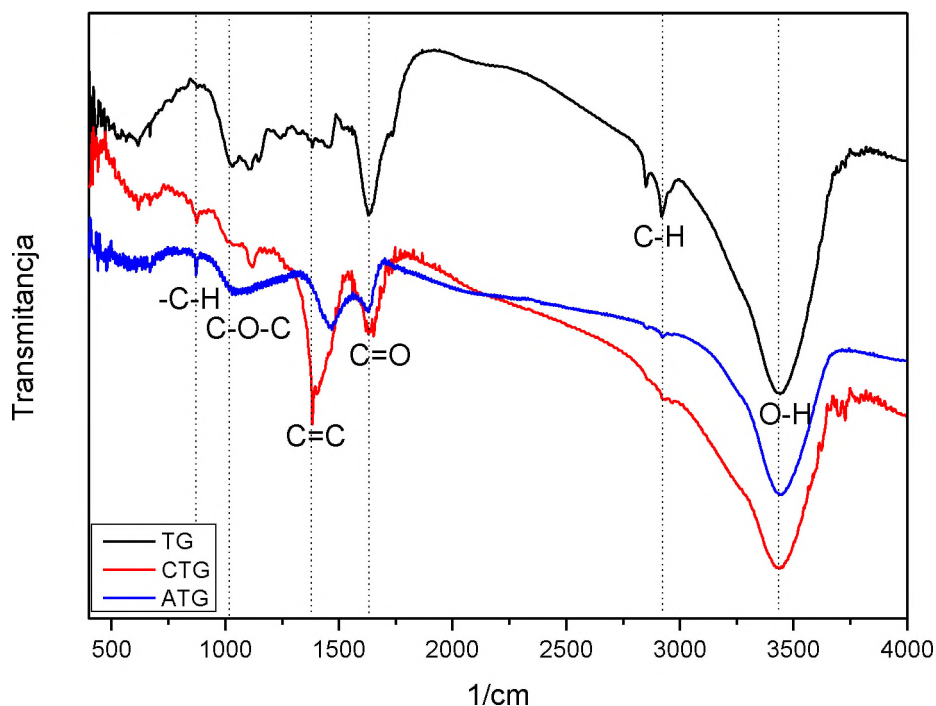
Rysunek 55. Widmo FT-IR bioodpadu (RReCG), biowęgla (CRReCG) i bioadsorbentu z fusów zwykłej kawy (ARReCG)

Intensywność drgania przy około 873 cm⁻¹ zostało przypisane do wiązań C-H pierścienia aromatycznego, które jest widoczne dla próbek biowęgla CRReCG i bioadsorbentu ARReCG otrzymanego z fusów zwykłej kawy palonej, odpowiada wiązaniu –C-H pierścieniu aromatycznym[191]. Pasma to wskazuje, że karbonizacja i aktywacja KOH sprzyja grafityzacji. Pasma przy 1200 cm⁻¹ dla biowęgla CRReCG odpowiada wiązaniu C-O-C. Pasma przy 1400 cm⁻¹ dla bioodpadu z fusów zwykłej palonej kawy odpowiada wiązaniu –CH₂. Dla biowęgla CRReCG widoczne pasmo przy 800 Pasma przy 2950 cm⁻¹ widoczne tylko dla bioodpadu HRoCG i pasma przy 3450 cm⁻¹ dla bioodpadu (HRoCG), przez biowęgiel (CHRoCG) i dla bioadsorbentu (AHRoCG), odpowiadają wiązaniu –C-H w pierścieniu aromatycznym;



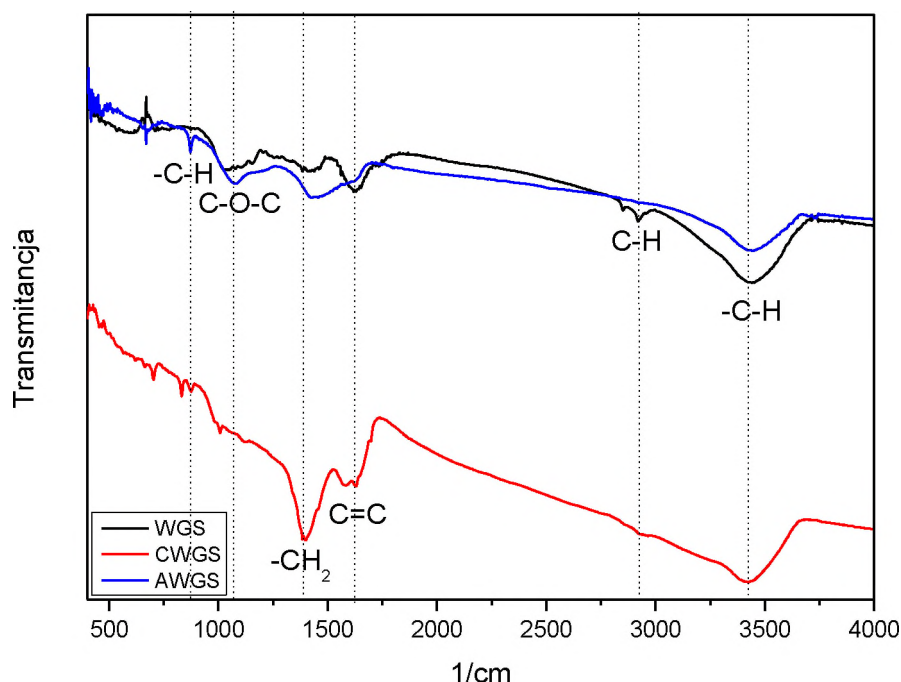
Rysunek 56 Widmo FT-IR bioodpadu (PP), biowęgla (CPP) i bioadsorbentu z obierek ziemniaczanych (APP)

Pasmo przy 873 cm⁻¹ widoczne dla próbek biowęgla CPP i bioadsorbentu APP otrzymanego z obierek ziemniaka, odpowiada wiązaniu -C-H w pierścieniu aromatycznym [191]. Pasmo ten wskazuje, że karbonizacja i aktywacja KOH sprzyja grafityzacji. Pasmo przy 1200 cm⁻¹ dla bioodpadu PP, biowęgla CPP i bioadsorbentu APP odpowiada wiązaniu C-O-C. Pasmo przy 1650 cm⁻¹ dla wszystkich próbek odpowiada wiązaniu C=O. Pasmo w okolicach 2920 cm⁻¹ jest charakterystyczne dla drgań rozciągających grup metylowych i widoczny w próbce bioodpadu PP [192]. Szerokie pasmo transmisji przy 3315 cm⁻¹ przypisuje się wiązaniu rozciągającemu -O-H, które widoczne jest dla wszystkich próbek (PP, CPP, APP).



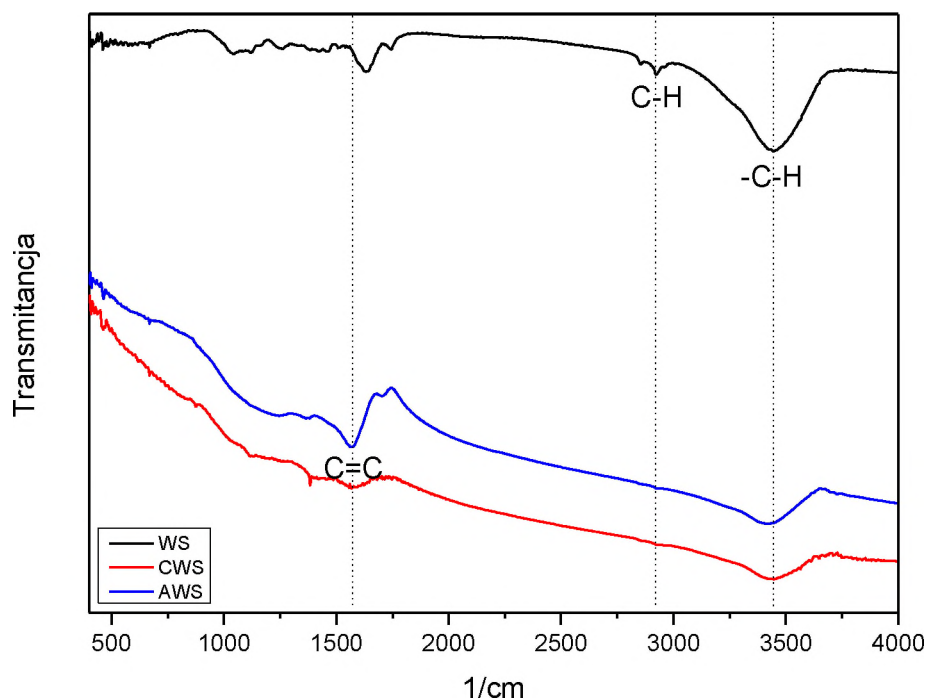
Rysunek 57. Widmo FT-IR bioodpadu (TG), biowęgla (CTG) i bioadsorbentu z fusów herbaty (ATG)

Widma biowęgla CTG i bioadsorbentu ATG otrzymanych z bioodpadu jakim są fusy z herbaty są niewyraźne i ciężko przypisać im widoczność pasm w zakresie 400-1300 cm⁻¹. Pierwsze wyraźne pasmo dla próbki biowęgla z fusów herbaty przypisywane jest wiązaniu C=C przy 1400 cm⁻¹. Pasma przy 1650 cm⁻¹ dla wszystkich próbek odpowiada wiązaniu C=O. Pasma w okolicach 2920 cm⁻¹ jest charakterystyczne dla drgań rozciągających grup metylowych i widoczny w próbce bioodpadu z fusów herbaty TG [192]. Szerokie pasmo transmisji przy 3315 cm⁻¹ przypisuje się wiązaniu rozciągającemu -O-H, które widoczne jest dla wszystkich próbek (TG, CTG, ATG).



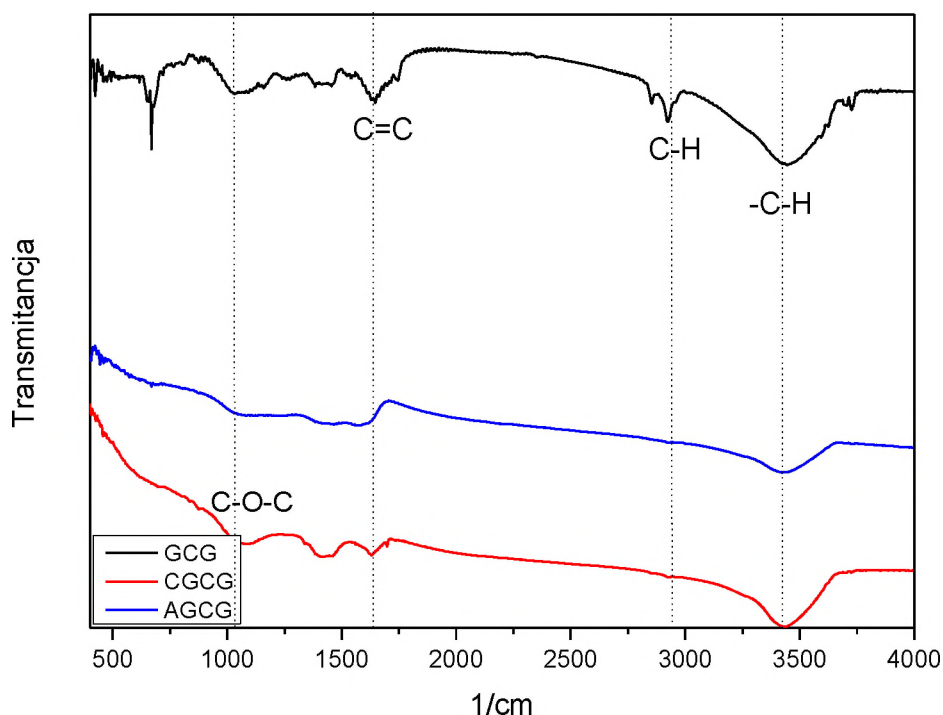
Rysunek 58. Widmo FT-IR bioodpadu (WGS), biowęgla (CWGS) i bioadsorbentu z zielonych łupin orzecha włoskiego (AWGS)

Pasmo przy 873 cm⁻¹ widoczne dla próbek biowęgla CWGS i otrzymanego z zielonych łupin orzecha włoskiego odpowiada wiązaniu -C-H w pierścieniu aromatycznym [191]. Pasmo przy 1200 cm⁻¹ dla biowęgla CWGS odpowiada wiązaniu C-O-C. Pasmo przy 1400 cm⁻¹ dla wszystkich próbek bioodpadu WGS, biowęgla CWGS i bioadsorbentu AWGS odpowiadają wiązaniu -CH₂. Dla biowęgla CWGS widoczne pasmo przy 1650 cm⁻¹ odpowiada wiązaniu C=C. Pasmo przy 2950 cm⁻¹ widoczne tylko dla bioodpadu WGS i pasmo przy 3450 cm⁻¹, którego intensywność zmniejsza wraz z modyfikacją bioodpadu (WGS), przez biowęgiel (CWGS) do bioadsorbentu (AWGS), odpowiadają wiązaniu -C-H w pierścieniu aromatycznym.



Rysunek 59. Widmo FT-IR bioodpadu (WS), biowęgla (CWS) i bioadsorbentu z skorup orzecha włoskiego (AWS)

Widma dla bioodpadu ze skorup orzecha włoskiego i produktów jego modyfikacji są mało intensywne. Można wyróżnić widoczne pasmo przy 1650 cm⁻¹ dla wszystkich próbek odpowiadające wiązaniu C=C pochodzące od związków aromatycznych. Pasma przy 2950 cm⁻¹ widoczne tylko dla bioodpadu WS i pasmo przy 3450 cm⁻¹ widoczne dla (WGS), przez biowęgiel (CWS) do bioadsorbentu (AWS), odpowiadają wiązaniu -C-H w pierścieniu aromatycznym, najlepiej widoczne dla bioadsorbentu (AWS).



Rysunek 60. Widmo FT-IR bioodpadu (GCG), biowęgla (CGCG) i bioadsorbentu z fusów zielonej kawy (AGCG)

Widma dla bioodpadu z fusów zielonej kawy i produktów jego modyfikacji są mało intensywne, podobne jak dla skorup orzecha włoskiego. Wyróżniamy widoczne pasmo przy 1200 cm⁻¹ dla wszystkich próbek odpowiadające wiązaniu C-O-C. Pasma przy 1650 cm⁻¹ dla wszystkich próbek (GCG, CGCG, AGCG) odpowiadające wiązaniu C=C pochodzące od związków aromatycznych. Pasma przy 2950 cm⁻¹ widoczne tylko dla bioodpadu GCG i pasmo przy 3450 cm⁻¹, którego intensywność zmniejsza wraz z modyfikacją bioodpadu (GCG), przez biowęgiel (CGCG) do bioadsorbentu (AGCG), odpowiadają wiązaniu -C-H w pierścieniu aromatycznym.

6.2.WNIOSKI

Przeprowadzone procesy modyfikacji bioodpadów oraz analizy właściwości fizykochemicznych bioodpadów, biowęgla oraz bioadsorbentów pozwalają na sformułowanie następujących wniosków uwzględniających przydatność bioodpadów do produkcji bioadsorbentów:

1. Wyjściowe bioodpady zawierały od 38,82% (skorupy orzecha włoskiego) do 48,59% węgla (fusy zwykłej kawy palonej). Oprócz wysokiej zawartości węgla wszystkie bioodpady charakteryzowały się także dużą zawartością wodoru. Skład chemiczny bioodpadów, w tym szczególnie wysoka zawartość węgla wskazywały na możliwość uzyskania na ich bazie materiałów węglowych o dobrze rozwiniętej strukturze porowatej. Przeprowadzone procesy karbonizacji bioodpadów wpłynęły na zwiększenie zawartości węgla w większości próbek. Najwyższe zawartości węgla uzyskano dla biowęgla otrzymanego z fusów zwykłej kawy palonej (77,04%) oraz dla biowęgla otrzymanego ze skorup orzecha włoskiego (95,58%), które zawierają najwięcej ligniny. Dla biowęgla stwierdzono także zmniejszenie zawartości wodoru i tlenu wraz ze wzrostem zawartości węgla w porównaniu do składu wyjściowych bioodpadów. Wynika to z desorpcji wody fizycznie związanej i lotnych związków organicznych podczas procesu karbonizacji. Dla biowęgla stwierdzić można także nieznaczne zwiększenie zawartości azotu, którego obecność wynika ze składu bioodpadów a może wskazywać na wbudowanie tego pierwiastka w strukturę otrzymanych biowęgla. Proces aktywacji chemicznej biowęgla roztworem wodorotlenku potasu spowodował dalszy wzrost zawartości węgla. Wysoka zawartość węgla w uzyskanych bioadsorbentach jest także wynikiem odpowiednich warunków karbonizacji i aktywacji chemicznej, które skutkowały wysokim stopniem aromatyzacji i zwiększeniem zawartości strukturalnego węgla. Wzrost zawartości węgla i redukcja zawartości tlenu są kluczowe dla uzyskania porowatego bioadsorbentu, podczas gdy niezmienna ilość pozostałych pierwiastków (siarka, azot) zapewnia chemiczną trwałość bioadsorbentów w różnych warunkach aplikacyjnych.
2. Analiza termograwimetryczna pozwoliła na ocenę stabilności termicznej materiałów węglowych. Przebieg krzywych TG i DTG próbek bioodpadów jest podobny i wskazuje na trzy główne ubytki masy: pierwszy związany jest w ubytku wody, drugi w zakresie temperatur 200-350°C wynika z rozkładu hemicelulozy a trzeci w zakresie temperatur 350-450°C związany jest z rozkładem celulozy i ligniny. Strata masy podczas analizy termicznej biowęgla następuje w głównych etapach: (1) 100°C – 200°C - strata masy wynikająca z desorpcji fizycznie związanej wody i substancji lotnych, (2) 450 – 800°C - strata masy związana z degradacją biowęgla. Biowęgla wytworzone z bioodpadów są stabilne termicznie do temperatury 1000°C.
3. Analiza skaningowa próbek jednoznacznie wskazuje na uzyskanie bioadsorbentów o znacznej porowatości. Bioodpady wykazywały zwartą strukturę z niewielką ilością widocznych porów, co jest typowe dla próbek przed karbonizacją. Dla tych próbek widoczne były pierwotne pory biologiczne wynikające z budowy lignocelulozowej.

Na zdjęciach SEM biowęgla uzyskanych w wyniku karbonizacji bioodpadów zaobserwować można makropory. Z kolei na zdjęciach SEM bioadsorbentów wytwarzanych z kawy (AHRoCG), herbaty (ATG) i skorup orzecha włoskiego (AWS) po procesie aktywacji widoczne są liczne mikropory. Próbkę fusów kawy mocno palonej (AHRoCG) po procesie aktywacji wykazują bardzo regularną sieć mikroporów. Bioadsorbent ten co potwierdzają zdjęcia SEM ma najbardziej rozbudowaną przestrzenną sieć porów. Nieco mniej regularne, ale także liczne struktury mikroporowate stwierdzono w próbce aktywowanych fusów kawy palonej (AReCG). Na uwagę zasługuje również struktura próbki aktywowanej łupiny orzecha włoskiego (AWS), której sieć składa się z makro i mikroporów.

4. Analiza widm FTIR badanych materiałów pozwoliła na identyfikację powierzchniowych grup tlenowych. Widma wyjściowych bioodpadów charakteryzują się większą zmiennością i większą liczbą pasm w każdym widmie, a wraz z wprowadzonymi modyfikacjami widmo w większości przypadków staje się gładziej. Po procesie karbonizacji ulega zwiększeniu intensywność pochodzących od wiązań C-H, C=O, i C=C: co wskazuje na grafityzację. Pojawienie się nowych pasm lub zmiany intensywności istniejących pasm sugerują tworzenie się nowych struktur tlenowych i rozwinięcie porowatości. Zwiększenie aromatyzacji materiałów po procesach aktywacji jest kluczowe dla ich efektywności jako adsorbentów. Badania FTIR potwierdziły obecność w biowęglach i bioadsorbentach ugrupowań aromatycznych wytworzonych w procesie karbonizacji.
5. Analiza rentgenograficzna pozwoliła na ocenę zmian struktury bioodpadów podczas ich modyfikacji i aktywacji. We wszystkich próbkach bioodpadów stwierdzono obecność pików o wysokiej intensywności, świadczących o dobrze zdefiniowanej nieuporządkowanej strukturze. Szeroki piki z maksimum w położeniu przy $2\theta = 24^\circ$ można powiązać z typowymi właściwościami węgla - niegrafitowych struktur węglowych. Wskazuje to na strukturę amorficzną otrzymanych materiałów. Wraz z przeprowadzanymi procesami takimi jak karbonizacja, a następnie aktywacja bioodpadów, intensywność pików maleje i następuje ich wygładzenie. Na dyfraktogramach XRD biowęgla i bioadsorbentów można zaobserwować szerokie, rozmyte piki z maksimum w położeniu $2\theta = 24^\circ$, które są charakterystyczne dla niegrafitowych struktur węglowych oraz pojawiają się niskie i szerokie piki dyfrakcyjne widoczne w położeniu $2\theta = 44^\circ$ wskazujące na obecność niewielkiej liczby struktur grafitowych.
6. Wyniki analizy powierzchni właściwej i objętości porów wykazały zróżnicowanie w strukturze porowatej bioodpadów, biowęgla i bioadsorbentów. Bioodpady miały znikomą powierzchnię właściwą od $0,04 \text{ m}^2/\text{g}$ dla fusów kawy palonej - RReCG do $0,62 \text{ m}^2/\text{g}$ dla zielonych łupin orzecha włoskiego - WGS. Biowęgla uzyskały rozwinięcie powierzchni właściwej od $3,17 \text{ m}^2/\text{g}$ dla biowęgla z obierek ziemniaczanych - CPP do 289 dla biowęgla ze skorup orzecha włoskiego - CWS. Największą powierzchnię właściwą wykazały: bioadsorbent otrzymany z obierek ziemniaczanych (APP - 1604

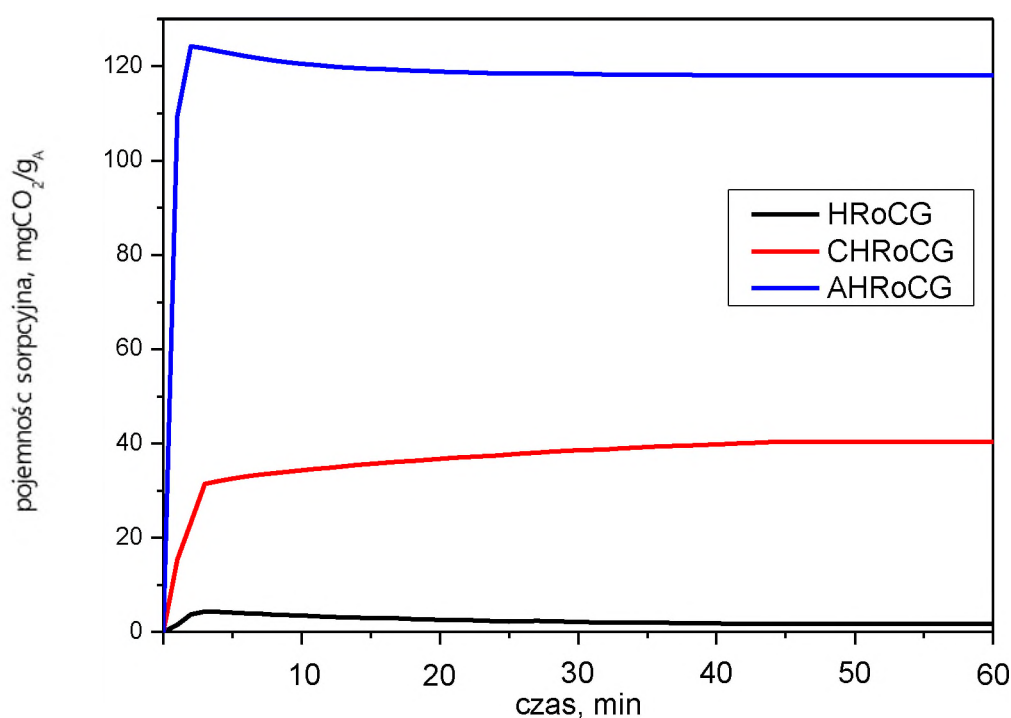
m²/g) oraz bioadsorbent z fusów mocno palonej kawy (AHRoCG – 1580 m²/g). Niewiele mniejszą powierzchnią wykazuje bioadsorbent z zielonych łupin orzecha włoskiego (AWGS – 1376 m²/g). Najwyższą objętość porów należy do bioadsorbentu z fusów kawy mocno palonej (AHRoCG – 0,84 cm³/g), bioadsorbentu z obierek ziemniaczanych (APP – 0,65 cm³/g) i bioadsorbentu z zielonych łupin orzecha włoskiego (0,64 cm³/g). Wysoka powierzchnia właściwa oraz rozwinięta objętość porów, pozwalają na efektywną adsorpcję cząsteczek CO₂. Izotermy adsorpcji N₂ otrzymanych bioadsorbentów (oprócz bioadsorbentu z fusów zielonej kawy – izoterma typu IV – mezoporowata budowa) przejawiały wygląd izotermy typu I, która świadczy o mikroporowatej strukturze próbki. Największą objętość mikroporów stwierdzono w bioadsorbencie z fusów mocno palonej kawy (AHRoC - 0,5 cm³/g) i bioadsorbencie z obierek ziemniaczanych (0,32 cm³/g - APP). Średnia szerokość mikroporów wahała się w granicach 1,36 do 1,6 nm dla bioodpadów. Największą średnią szerokość mikroporów stwierdzono w bioadsorbencie z obierek ziemniaczanych (APP- 1,36 nm), a najmniejszą średnią szerokość mikroporów dla bioadsorbentu z fusów herbaty i skorup orzecha włoskiego (ATG i AWS- 0,5 cm³/g).

7. WYCHWYT CO₂ METODĄ ADSORPCYJNĄ

7.1. WPŁYW PROCESU MODYFIKACJI BIOODPADÓW NA ICH POJEMNOŚĆ SORPCYJNĄ WZGLĘDEM CO₂

W celu przedstawienia wpływu procesu modyfikacji bioodpadów na ich pojemność sorpcyjną względem CO₂, przeprowadzono izotermiczne testy adsorpcji ditlenku węgla (w temperaturze 25°C oraz przy zawartości CO₂ -100% obj.) na każdym etapie przetwarzania materiału tj.: bioodpad – biowęgiel – bioadsorbent. Badania wykonano dla 7 próbek różnego typu bioodpadów i ich modyfikacji z zastosowaniem testu programowanej temperaturowo adsorpcji przedstawionego na rysunku 14. Uzyskane wyniki przedstawiono na rysunkach 61-60.

Na rysunku 61 przedstawione zostały profile adsorpcji CO₂ na: (a) bioodpadzie- fusach mocno palonej kawy (HRoCG) oraz uzyskanych w wyniku jego modyfikacji (b) biowęgla (CHRoCG) i (c) bioadsorbencie (AHRoCG).



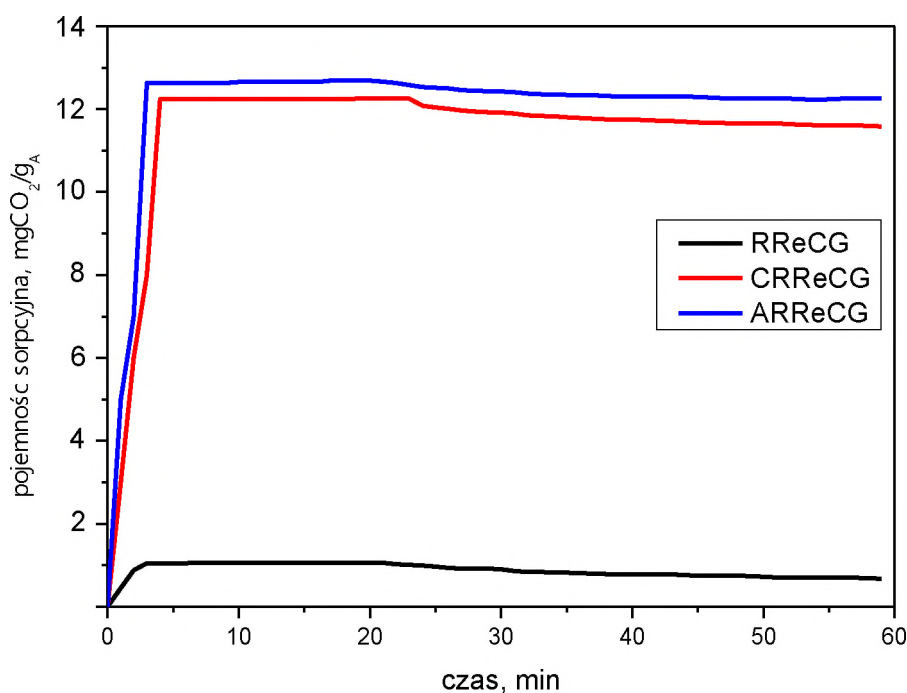
Rysunek 61. Profile adsorpcji CO₂ na próbkach: (a) bioodpadu (HRoCG), (b) biowęgla (CHRoCG) i (c) bioadsorbentu (AHRoCG) z fusów mocno palonej kawy

Pojemność sorpcyjna bioodpadu (fusów mocno palonej kawy) względem CO₂ była nieznaczna i wynosiła zaledwie 1 mgCO₂/g_A. Karbonizacja bioodpadu wpłynęła na wzrost pojemności sorpcyjnej względem CO₂. Otrzymany biowęgiel wykazał pojemność sorpcyjną względem CO₂ na poziomie 35 mgCO₂/g_A co wskazuje na jej 35-krotny wzrost w stosunku do wyjściowego bioodpadu. Kluczowy wpływ na wzrost pojemności sorpcyjnej względem CO₂ miał proces aktywacji biowęgla wodorotlenkiem potasu. Uzyskany w wyniku procesu

aktywacji bioadsorbent wykazał pojemność sorpcyjną względem CO₂ wynoszącą aż 118 mgCO₂/g_A, co wskazuje na 118-krotny wzrost w stosunku do bioodpadu i ponad 3-krotny wzrost w stosunku do biowęgla.

Z rysunku 61 wynika także, iż profile sorpcji uzyskanych z bioodpadu produktów: biowęgla i bioadsorbentu są zbliżone i wskazują na korzystną w procesie adsorpcji kinetykę procesu, pozwalającą osiągnąć 95% wartości równowagowej pojemności sorpcyjnej względem CO₂ w przypadku biowęgla (CHRoCG) oraz 100% wartości równowagowej pojemności sorpcyjnej względem CO₂ w przypadku bioadsorbentu (AHRoCG) w ciągu pierwszych 3 minut trwania procesu sorpcji.

Na rysunku 62. przedstawione zostały profile adsorpcji CO₂ na: (a) wyjściowym bioodpadzie -fusach zwykłej kawy (RReCG) oraz uzyskanych w wyniku jego modyfikacji (b)biowęgla (CRRoCG) i (c) bioadsorbencie (ARReCG).

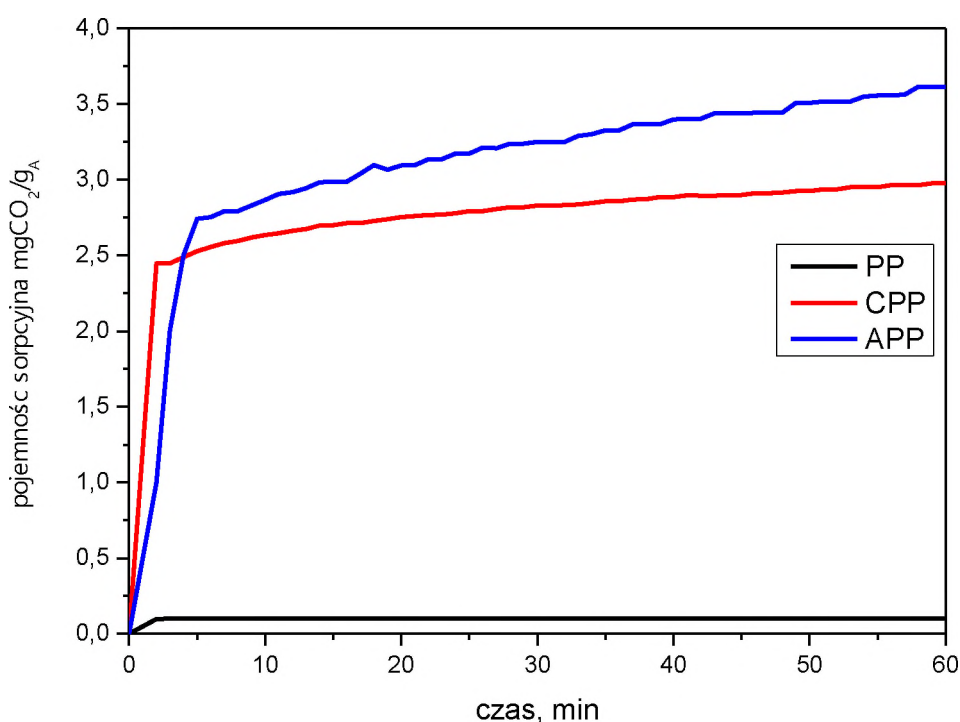


Rysunek 62. Profile adsorpcji CO₂ na próbkach: (a)bioodpadu (RReCG), (b)biowęgla (CRRoCG) i (c) bioadsorbentu (ARReCG) z fusów zwykłej kawy

Bioodpad - fusy zwykłej kawy - miał nieznaczną pojemność sorpcyjną względem CO₂ wynoszącą zaledwie 1 mgCO₂/g_A. Karbonizacja bioodpadu wpłynęła na wzrost pojemności sorpcyjnej względem CO₂. Otrzymany biowęgiel wykazał pojemność sorpcyjną względem CO₂ na poziomie 11,8 mgCO₂/g_A co wskazuje na jej prawie 12-krotny wzrost w stosunku do bioodpadu. Nieznaczny wpływ w tym przypadku na wzrost pojemności sorpcyjnej względem CO₂ miał proces aktywacji biowęgla wodorotlenkiem potasu. Uzyskany w wyniku procesu aktywacji bioadsorbent wykazał pojemność sorpcyjną względem CO₂ zbliżoną do pojemności sorpcyjnej względem CO₂ biowęgla -wynoszącej 12,1 mgCO₂/g_A. Zauważyć należy także, iż pojemność sorpcyjna tego bioadsorbentu względem CO₂ jest 9 razy mniejsza

niż pojemność sorpcyjna bioadsorbentu otrzymanego z fusów mocno palonej kawy (AHRoCG), którego profile adsorpcji CO₂ przedstawione zostały na rysunku 61. Jak można zauważyć na rysunku 62 profile sorpcji uzyskanych z bioodpadu produktów: biowęgla i bioadsorbentu są zbliżone i wskazują na korzystną w procesie adsorpcji kinetykę procesu, pozwalającą osiągnąć 98% wartości równowagowej pojemności sorpcyjnej względem CO₂ w ciągu pierwszych 4 minut trwania procesu sorpcji.

Zdecydowanie niższe wartości pojemności sorpcyjnej względem CO₂ wykazał zarówno biowęgiel (CPP) jak i bioadsorbent (APP) pozyskany z bioodpadu - obierek ziemniaków, których profile adsorpcji przedstawiono na rysunku 63.

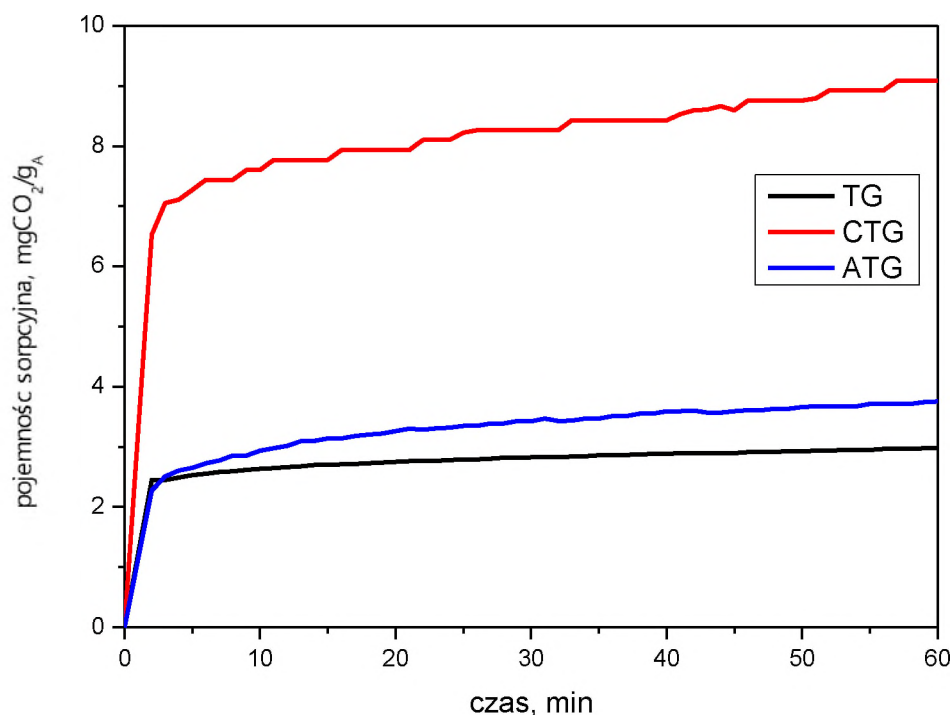


Rysunek 63. Profile adsorpcji CO₂ na próbkach: bioodpadu (PP), biowęgla (CPP) i bioadsorbentu (APP) z obierek ziemniaków

Otrzymane po karbonizacji i aktywacji materiały, charakteryzują się nieznaczną pojemnością sorpcyjną względem CO₂ wynoszącą 2,7 mgCO₂/g_A dla CPP oraz 3,5 mgCO₂/g_A dla APP. Uzyskane dla biowęgla i bioadsorbentu z obierek ziemniaków pojemności sorpcyjne względem CO₂ są 13 i 32 krotnie niższe w stosunku do biowęgla (CHRoCG) i bioadsorbentu (AHRoCG) pochodzącego z fusów mocno palonej kawy. Jak można zauważyć na rysunku 63. profile sorpcji uzyskanych z bioodpadu produktów: biowęgla i bioadsorbentu są zbliżone i charakteryzują się wyraźną kinetyką adsorpcji, ale też wskazują na brak osiągnięcia stanu równowagi w przyjętym czasie adsorpcji wynoszącym 60 minut.

Jak wynika z rysunku 64. przedstawiającego profile adsorpcji CO₂ na bioodpadzie (TG), biowęgłu (CTG) i bioadsorbencie (ATG) z fusów herbaty, pojemność sorpcyjna uzyskanego bioadsorbentu względem CO₂ wynosi 3 mgCO₂/g_A i jest prawie 3-krotnie niższa niż pojemność

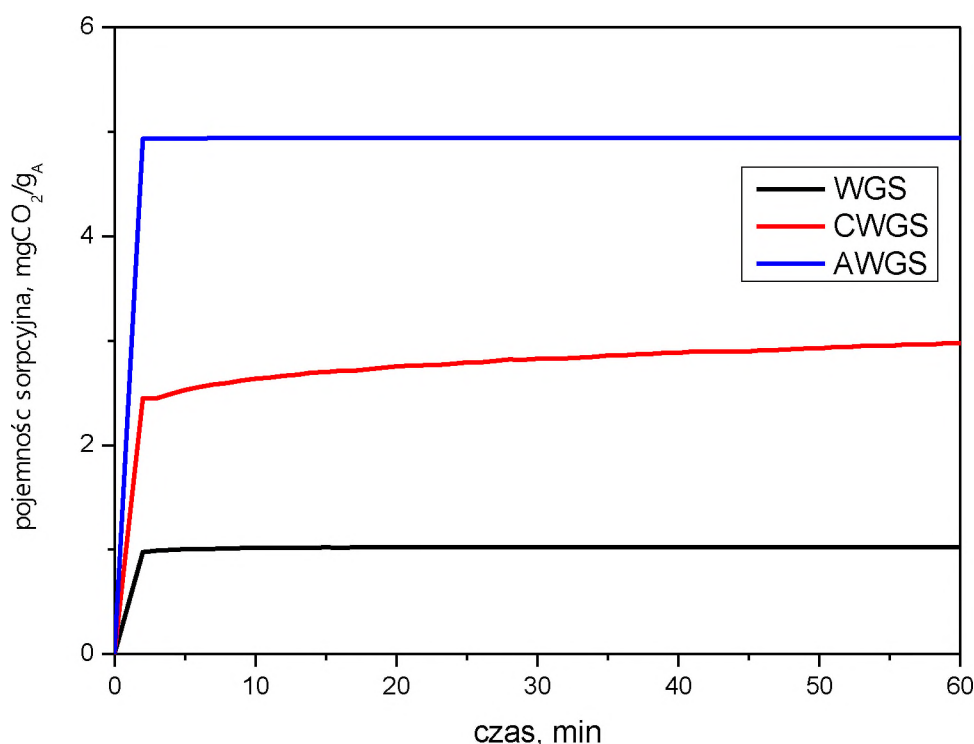
sorpcyjna względem CO₂ biowęgla (CTG) względem CO₂. Wskazuje to, iż w tym przypadku modyfikacja roztworem KOH spowodowała nie wzrost, a zmniejszenie pojemności sorpcyjnej względem CO₂. Przyczyną tej sytuacji może być prawdopodobnie zapełnienie porów bioadsorbentu przez pozostały po procesie modyfikacji KOH i tym samym zmniejszenie efektywności fizycznej sorpcji CO₂. Analiza przedstawionych na rysunku 64. profili sorpcji



CO₂ na biowęgla i bioadsorbencie z fusów herbaty wskazuje na wyraźną kinetykę adsorpcji i brak osiągnięcia stanu równowagi w przyjętym czasie adsorpcji wynoszącym 60 minut.

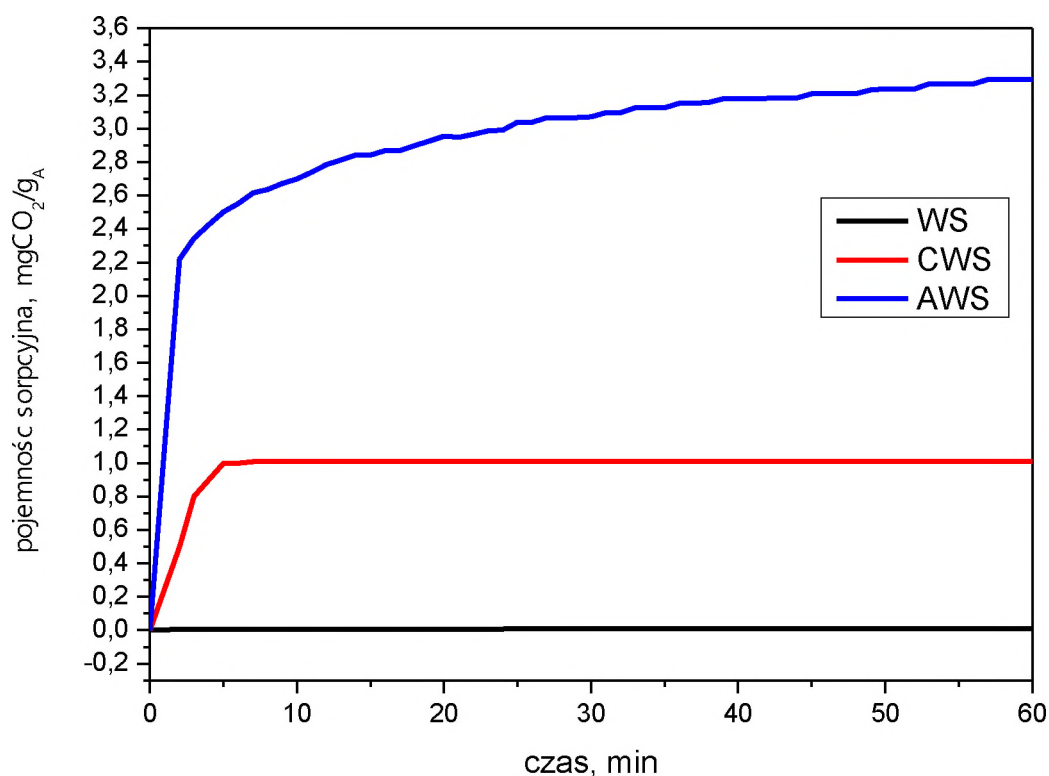
Rysunek 64. Profile adsorpcji CO₂ na próbkach: bioodpadu (TG), biowęgla (CTG) i bioadsorbentu (ATG) z fusów herbaty

Kolejne dwa bioodpady pochodzące z orzecha włoskiego, a dokładnie z zielonych łupin (WGS) oraz ze skorup (WS) i ich modyfikacje przedstawiono odpowiednio na rysunkach 65. i 66.



Rysunek 65. Profile adsorpcji CO₂ na próbkach: bioodpadu (WGS), biowęgla (CWGS) i bioadsorbentu (AWGS) z zielonych łupin orzecha włoskiego

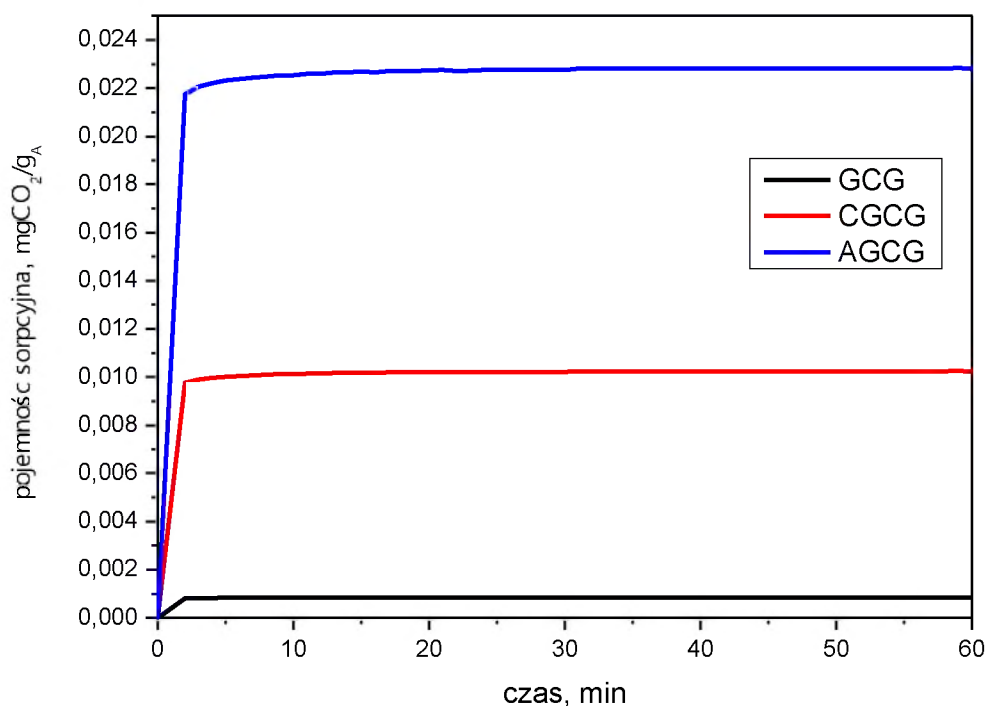
Otrzymany z zielonych łupin orzecha włoskiego biowęgiel (CWGS) wykazał pojemność sorpcyjną względem CO₂ wynoszącą około 3 mgCO₂/g_A, zaś bioadsorbent (AWGS) otrzymany w wyniku modyfikacji bioodpadu roztworem KOH wykazał pojemność sorpcyjną na poziomie 5 mgCO₂/g_A. Jest to nieznaczny wzrost w stosunku do pojemności sorpcyjnej wyjściowego bioodpadu względem CO₂, która wynosiła 1 mgCO₂/g_A. Analiza przedstawionych na rysunku 65. profili sorpcji CO₂ na bioadsorbencie otrzymanym z zielonych łupin orzecha włoskiego wskazuje na wyraźną kinetykę adsorpcji – już po 2 minutach wartość sorpcji CO₂ osiąga 99,8% wartości równowagowej.



Rysunek 66. Profile adsorpcji CO₂ na próbkach: bioodpadu (WS), biowęgla (CWS) i bioadsorbentu (AWS) ze skorup orzecha włoskiego

Zarówno biowęgiel jak i bioadsorbent otrzymany ze skorup orzecha włoskiego (WS) wykazały znacznie niższą pojemność sorpcyjną względem CO₂ niż te otrzymane z łupin orzecha włoskiego. Pojemność sorpcyjna biowęgla (CWS) względem CO₂ wynosiła zaledwie 1 mgCO₂/g_A a bioadsorbentu (AWS) była nieznacznie wyższa i wynosiła 3,2 mgCO₂/g_A. Ponadto jak wynika z rysunku 66. profil sorpcji CO₂ na bioadsorbencie ze skorup orzecha włoskiego wskazuje na brak osiągnięcia stanu równowagi w przyjętym czasie adsorpcji wynoszącym 60 minut.

Profile adsorpcji CO₂ na ostatnim – siódmym z analizowanych bioodpadów – fusach z zielonej kawy oraz otrzymanych z nich biowęgla i bioadsorbencie przedstawiono na rysunku 67.



Rysunek 67. Profile adsorpcji CO₂ na próbkach: bioodpadu (GCG), biowęgla (CGCG) i bioadsorbentu (AGCG) z fusów zielonej kawy

Uzyskany z fusów zielonej kawy biowęgiel oraz bioadsorbent wykazały najniższe wartości pojemności sorpcyjnej względem CO₂ spośród wszystkich badanych modyfikacji bioodpadów, wynoszące: 0,01 mgCO₂/g_A dla biowęgla (CGCG) oraz 0,022 mgCO₂/g_A dla bioadsorbentu (AGCG). Profile adsorpcji CO₂ na próbkach biowęgla (CGCG) i bioadsorbentu (AGCG) z fusów zielonej kawy wskazują na wyraźną kinetykę adsorpcji – już po 2 minutach wartość sorpcji CO₂ osiąga 99,8% wartości równowagowej.

W tabeli 15 zestawiono pojemności sorpcyjne względem CO₂ dla siedmiu analizowanych bioodpadów oraz otrzymanych z nich biowęgla i bioadsorbentów.

Tabela 15. Porównanie pojemności sorpcyjnej względem CO₂ badanych bioodpadów i materiałów otrzymanych po ich modyfikacji: biowęgla i bioadsorbentów

Rodzaj materiału	fusy mocno palonej kawy	fusy kawy palonej	obierki z ziemniaków	fusy herbaty	zielone lupiny orzecha włoskiego	skorupy orzecha włoskiego	fusy zielonej kawy
	mg _{CO2} /g _A						
bioodpad (oznaczenie)	1,7 (HRoCG)	0,75 (ARReCG)	0,1 (PP)	2,5* (TG)	0,1 (WGS)	0,01 (WS)	0,001 (GCG)
biowęgiel (oznaczenie)	35 (CHRoCG)	11,8 (CRRoCG)	2,7* (CPP)	9* (CTG)	3* (CWGS)	1 (CWS)	0,01 (CGCG)
bioadsorbent (oznaczenie)	118 (AHRoCG)	12,1 (ARReCG)	3,5* (APP)	3*/** (ATG)	5 (AWGS)	3,2* (AWS)	0,022 (AGCG)
* wartości nierównowagowe (w założonym czasie etapu adsorpcji wynoszącym 60 min)							
** adsorbent zawiera niewymyty KOH							

Jak wynika z tabeli 15 najwyższe wartości pojemności sorpcyjnej względem CO₂ wykazały bioadsorbenty uzyskane z fusów mocno palonej kawy (113 mg_{CO2}/g_A) oraz fusów kawy palonej (12,1 mg_{CO2}/g_A). Pozostałe bioadsorbenty charakteryzowały się niskimi wartościami pojemności sorpcyjnej względem CO₂ co wskazuje na ich niską przydatność w kierunku wychwytu CO₂. W związku z tym do dalszych badań w pracy wybrano dwa bioadsorbenty: pierwszy otrzymany z fusów mocno palonej kawy (AHRoCG) oraz drugi otrzymany z fusów kawy palonej (ARReCG).

7.2. WPŁYW STĘŻENIA DITENKU WĘGLA NA POJEMNOŚĆ SORPCYJNĄ BIOADSORBENTÓW

Wpływ stężenia CO₂ w symulowanych spalinach na pojemność sorpcyjną oceniono dla dwóch wybranych bioadsorbentów: (1) z fusów mocno palonej kawy (AHRoCG) oraz (2) z fusów zwykłej kawy (ARReCG)). Badania prowadzono w trzech różnych atmosferach gazowych, różniących się ciśnieniem cząstkowym ditlenku węgla:

- w mieszaninie symulującej skład spalin z przemysłu energetycznego: 16,0% obj. CO₂; 80,5% obj. N₂; 3,5% obj. O₂,
- w mieszaninie symulującej skład spalin z przemysłu cementowego: 21,9% obj. CO₂; 69,2% obj. N₂; 8,9 % obj. O₂,
- w mieszaninie symulującej skład spalin podczas spalania paliwa w atmosferze wzbogaconej tlenem: 81,5% obj. CO₂; 14,6% obj. N₂; 3,9% obj. O₂.

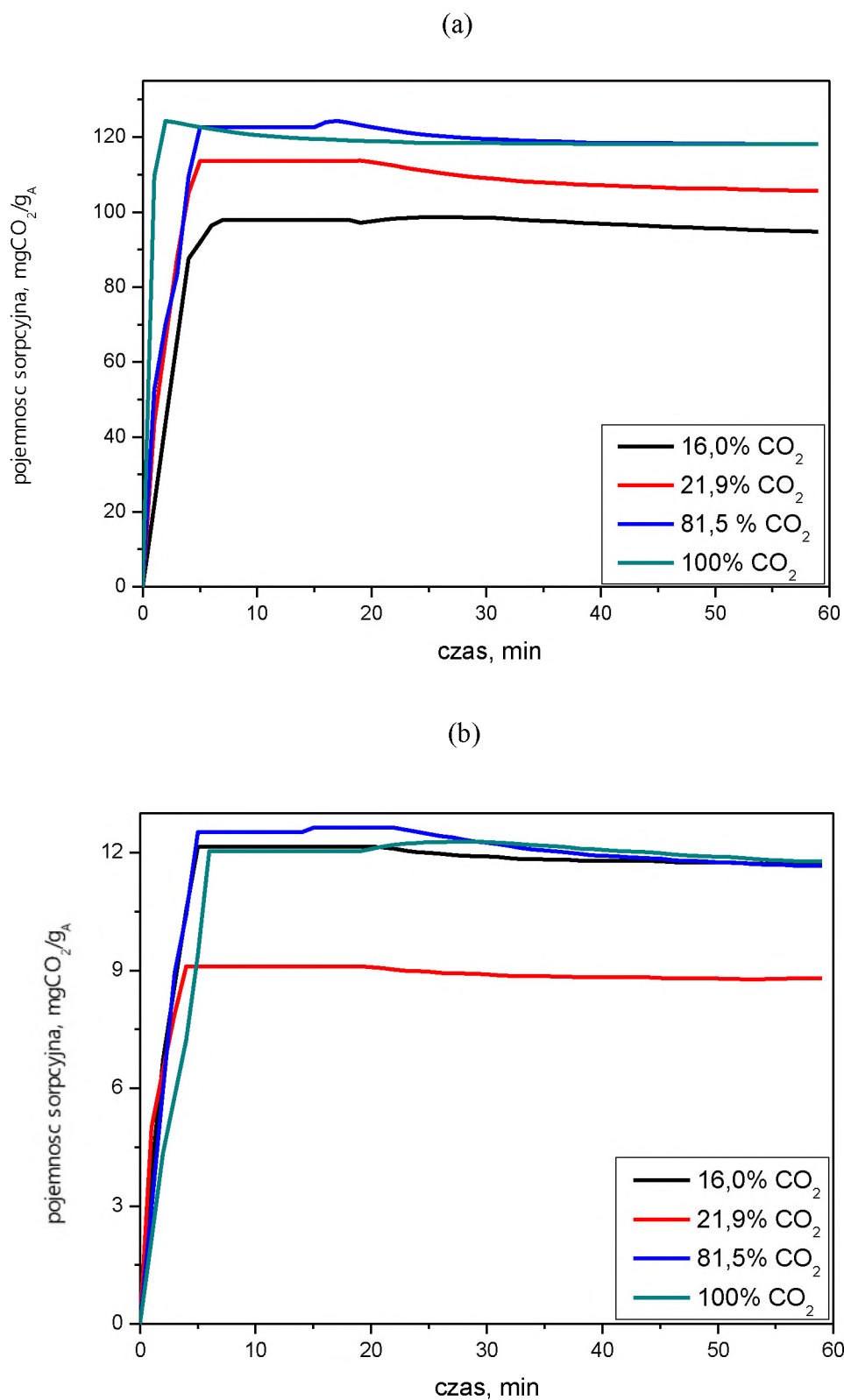
Badania przeprowadzono według testu programowanej temperatury adsorpcji przedstawionego schematycznie na rysunku 14. Uzyskane profile adsorpcji CO₂ zestawiono z wcześniejszymi profilami adsorpcji CO₂ uzyskanymi przy zawartości 100% obj. CO₂ i przedstawiono na rysunkach 68 (a) i 68 (b).

Jak wynika z rysunku 68. pojemność sorpcyjna obu bioadsorbentów względem CO₂ zwiększa się wraz ze wzrostem ciśnienia cząstkowego ditlenku węgla w mieszaninie gazowej wynosząc odpowiednio:

- dla bioadsorbentu z fusów kawy mocno palonej AHRoCG: 90 mg_{CO2}/g_A przy zawartości 16,0% obj. CO₂, 102 mg_{CO2}/g_A przy zawartości 21,9% obj. CO₂, 118 mg_{CO2}/g_A przy zawartości 81,5% obj. CO₂ oraz 118 mg_{CO2}/g_A przy zawartości 100% obj. CO₂,
- dla bioadsorbentu ARReCG: 11,6 mg_{CO2}/g_A przy zawartości 16,0% obj. CO₂, 8,9 mg_{CO2}/g_A przy zawartości 21,9% obj. CO₂, 11,7 mg_{CO2}/g_A przy zawartości 81,5% obj. CO₂ oraz 11,8 mg_{CO2}/g_A przy zawartości 100% obj. CO₂.

Uzyskane wyniki, szczególnie dla bioadsorbentu z fusów kawy mocno palonej AHRoCG, wskazują na wysoką pojemność sorpcyjną względem CO₂ w przypadku stosowania mieszaniny symulującej skład spalin z przemysłu energetycznego zawierającej 16% obj. CO₂. Fakt ten jest niezmiernie obiecujący, jeśli chodzi o potencjalne wykorzystanie tego bioadsorbentu do adsorpcyjnych instalacji wychwyty CO₂ ze spalin z przemysłu energetycznego

Uzyskane profile adsorpcji CO₂ na bioadsorbencie z fusów kawy mocno palonej (AHRoCG) oraz bioadsorbencie z fusów zwykłej kawy (ARReCG) wskazują też na zbliżoną kinetykę adsorpcji obu adsorbentów. Stężenie równowagowe osiągnięte zostało po 5 minutach od rozpoczęcia procesu adsorpcji.



Rysunek 68. Profile adsorpcji CO₂ na: (a) bioadsorbencie z fusów kawy mocno palonej (AHRoCG) oraz (b) bioadsorbencie z fusów zwykłej kawy (ARReCG) w zależności od ciśnienia cząstkowego ditlenku węgla w symulującej skład spalin mieszaninie gazowej

Jak wynika z rysunku 68. pojemność sorpcyjna obu bioadsorbentów względem CO₂ zwiększa się wraz ze wzrostem ciśnienia cząstkowego ditlenku węgla w mieszaninie gazowej wynosząc odpowiednio:

- dla bioadsorbentu z fusów kawy mocno palonej AHRoCG: 90 mgCO₂/g_A przy zawartości 16,0% obj. CO₂, 102 mgCO₂/g_A przy zawartości 21,9% obj. CO₂, 118 mgCO₂/g_A przy zawartości 81,5% obj. CO₂ oraz 118 mgCO₂/g_A przy zawartości 100% obj. CO₂,
- dla bioadsorbentu ARReCG: 11,6 mgCO₂/g_A przy zawartości 16,0% obj. CO₂, 8,9 mgCO₂/g_A przy zawartości 21,9% obj. CO₂, 11,7 mgCO₂/g_A przy zawartości 81,5% obj. CO₂ oraz 11,8 mgCO₂/g_A przy zawartości 100% obj. CO₂.

Uzyskane wyniki, szczególnie dla bioadsorbentu z fusów kawy mocno palonej AHRoCG, wskazują na wysoką pojemność sorpcyjną względem CO₂ w przypadku stosowania mieszaniny symulującej skład spalin z przemysłu energetycznego zawierającej 16% obj. CO₂. Fakt ten jest niezmiernie obiecujący, jeśli chodzi o potencjalne wykorzystanie tego bioadsorbentu do adsorpcyjnych instalacji wychwytu CO₂ ze spalin z przemysłu energetycznego

Uzyskane profile adsorpcji CO₂ na bioadsorbencie z fusów kawy mocno palonej (AHRoCG) oraz bioadsorbencie z fusów zwykłej kawy (ARReCG) wskazują też na zbliżoną kinetykę adsorpcji obu adsorbentów. Stężenie równowagowe osiągnięte zostało po 5 minutach od rozpoczęcia procesu adsorpcji.

Podsumowując, bioadsorbent otrzymany z fusów mocno palonej kawy (AHRoCG) ze względu na wysoką pojemność sorpcyjną względem CO₂ nawet przy niskiej zawartości ditlenku węgla w spalinach ma znaczny potencjał do zastosowania w przemysłowych instalacjach wychwytu CO₂ z przemysłu energetycznego i przemysłu cementowego.

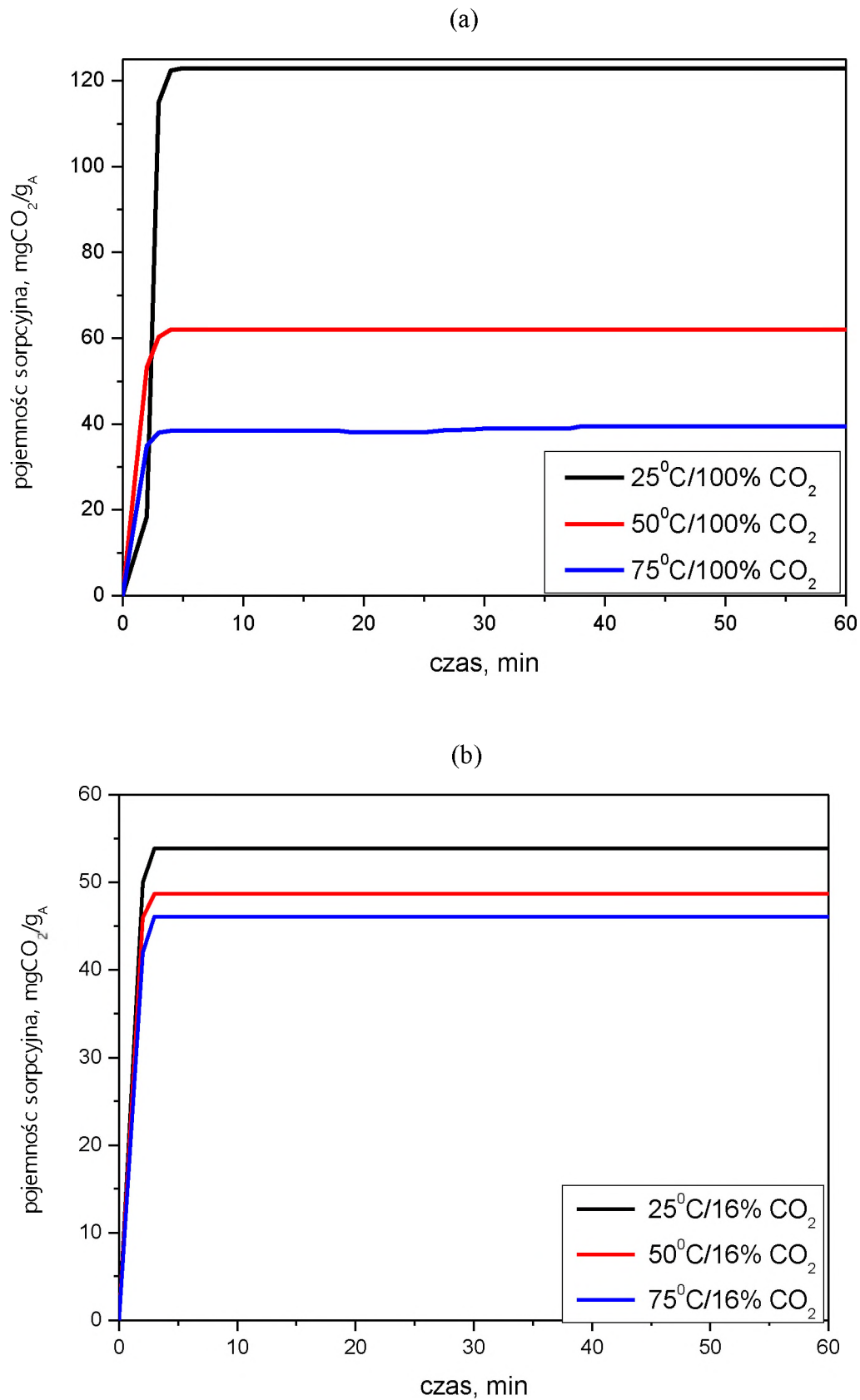
7.3. WPŁYW TEMPERATURY NA POJEMNOŚĆ SORPCYJNĄ BIOADSORBENTÓW WZGLĘDEM CO₂

W badaniach wpływu temperatury na pojemność sorpcyjną bioadsorbentów względem CO₂ (podobnie jak w przypadku badania wpływu stężenia ditlenku węgla w symulowanych spalinach na pojemność sorpcyjną bioadsorbentów – rozdział 7.2) zastosowano te same dwa bioadsorbenty (AHRoCG oraz ARRoCG). Proces sorpcji prowadzono przy dwóch stężeniach ditlenku węgla (16% obj. CO₂ i 100% obj. CO₂) w trzech temperaturach (25°C, 50°C i 75°C) oraz zgodnie z testem programowanej temperaturowo adsorpcji przedstawionym schematycznie na rysunku 16.

Uzyskane profile adsorpcji CO₂ dla bioadsorbentu z fusów kawy mocno palonej (AHRoCG) przedstawiono na rysunkach 69 (a) i (b).

Jak wynika z rysunku 69a i b temperatura procesu adsorpcji ma istotny wpływ na pojemność sorpcyjną bioadsorbentu. Poje (a) : sorpcyjna bioadsorbentu z fusów kawy mocno palonej (AHRoCG) względem CO₂ maleje wraz ze wzrostem temperatury procesu co jest typowe dla adsorbentów fizycznych. Jest szczególnie widoczne w przypadku stosowania atmosfery zawierającej 100% obj. CO₂ (rysunek 69a.); pojemność sorpcyjna bioadsorbentu względem CO₂ obniżyła się ze 118 mgCO₂/g_A w temperaturze 25°C do 61 mgCO₂/g_A w temperaturze 50°C, a następnie do 38 mgCO₂/g_A w temperaturze 75°C. Z kolei przy zastosowaniu atmosfery gazowej zawierającej 16% obj. CO₂, można zaobserwować mniejszy spadek pojemności sorpcji CO₂ wraz ze wzrostem temperatury (rysunek 69b.). Pojemność sorpcyjna bioadsorbentu względem CO₂ obniżyła się z 55 mgCO₂/g_A w temperaturze 25°C do 47 mgCO₂/g_A, w temperaturze 50°C a następnie do 45 mgCO₂/g_A w temperaturze 75°C.

Jak można zaobserwować na rysunku 62. temperatura procesu adsorpcji nie wpływa na kinetykę procesu przy stężeniu CO₂ w symulowanych spalinach na poziomie 16% obj., jednakże w przypadku stężenia 100% obj. CO₂ kinetyka staje się nieznacznie szybsza.

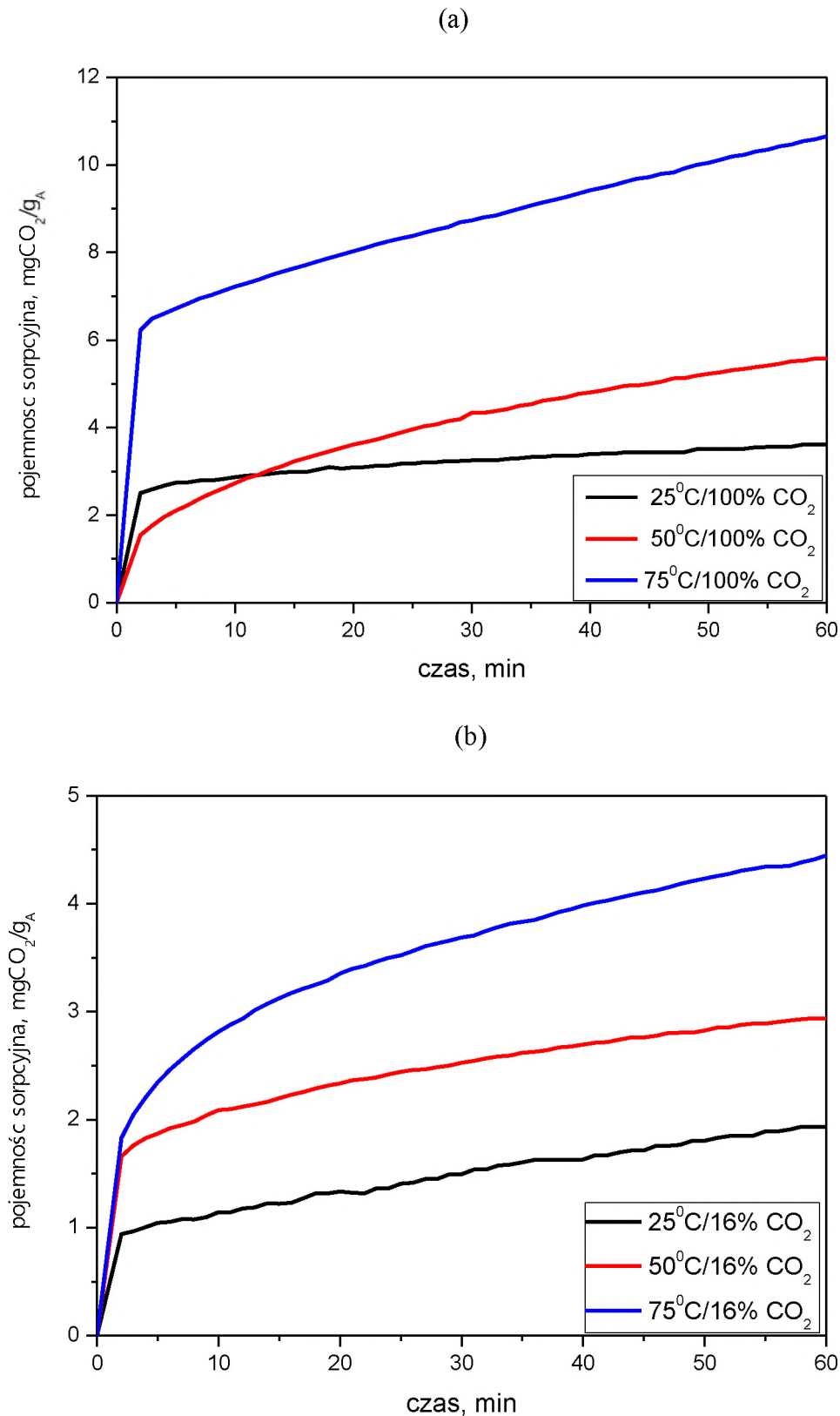


Rysunek 69. Profile adsorpcji CO₂ dla bioadsorbentu z fusów kawy mocno palonej (AHRoCG) przy (a) 100% obj. CO₂ i (b) 16% obj. CO₂ w mieszaninie gazowej w zależności od temperatury procesu

Jak wynika z rysunku 69a i b temperatura procesu adsorpcji ma istotny wpływ na pojemność sorpcyjną bioadsorbentu. Pojemność sorpcyjna bioadsorbentu z fusów kawy mocno palonej (AHRoCG) względem CO₂ maleje wraz ze wzrostem temperatury procesu co jest typowe dla adsorbentów fizycznych. Jest szczególnie widoczne w przypadku stosowania atmosfery zawierającej 100% obj. CO₂ (rysunek 69a.); pojemność sorpcyjna bioadsorbentu względem CO₂ obniżyła się ze 118 mg_{CO2}/g_A w temperaturze 25°C do 61 mg_{CO2}/g_A w temperaturze 50°C, a następnie do 38 mg_{CO2}/g_A w temperaturze 75°C. Z kolei przy zastosowaniu atmosfery gazowej zawierającej 16% obj. CO₂, można zaobserwować mniejszy spadek pojemności sorpcji CO₂ wraz ze wzrostem temperatury (rysunek 69b.). Pojemność sorpcyjna bioadsorbentu względem CO₂ obniżyła się z 55 mg_{CO2}/g_A w temperaturze 25°C do 47 mg_{CO2}/g_A, w temperaturze 50°C a następnie do 45 mg_{CO2}/g_A w temperaturze 75°C. Jak można zaobserwować na rysunku 62. temperatura procesu adsorpcji nie wpływa na kinetykę procesu przy stężeniu CO₂ w symulowanych spalinach na poziomie 16% obj., jednakże w przypadku stężenia 100% obj. CO₂ kinetyka staje się nieznacznie szybsza.

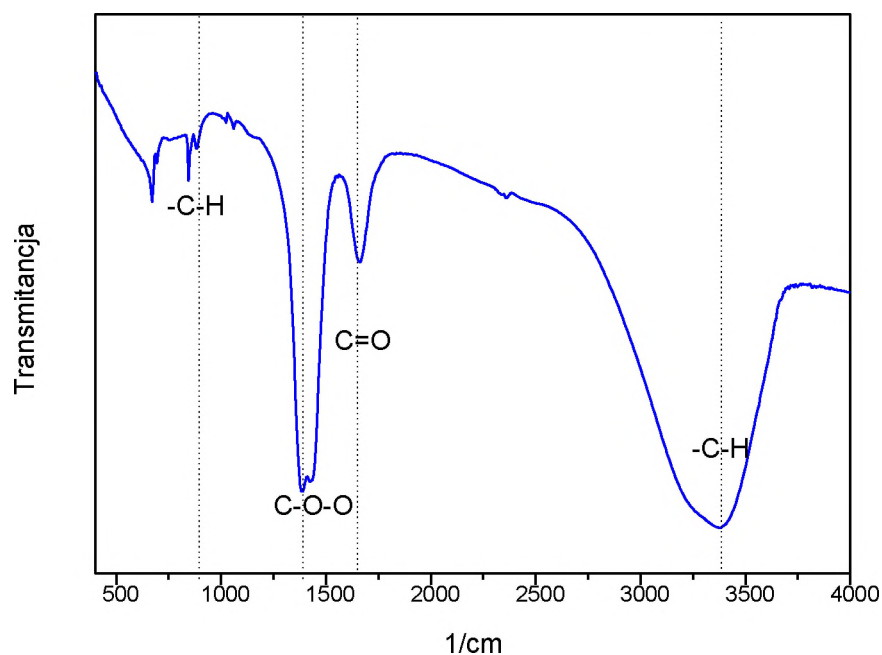
Przedstawione na rysunku 70 a i b profile adsorpcji CO₂ na bioadsorbencie z fusów zwykłej kawy (ARReCG) wskazują, iż kinetyka procesu była zbliżona dla wszystkich prowadzonych testów, przy czym najintensywniejszą zaobserwowano w ciągu pierwszych 2 minut trwania procesu.

Zastosowany czas sorpcji wynoszący 60 minut nie był wystarczający do osiągnięcia stanu równowagi procesu.



Rysunek 70. Profile adsorpcji CO₂ dla bioadsorbentu z fusów zwykłej kawy (ARReCG) przy 100% obj. CO₂ i (b) 16% obj. CO₂ w mieszaninie gazowej w zależności od temperatury procesu

Jak wynika z rysunku 70 profile adsorpcji CO₂ dla bioadsorbentu z fusów zwykłej kawy w zależności od temperatury procesu, przebiegają odmiennie niż dla bioadsorbentu z fusów kawy mocno palonej (rysunek 62.). Przy zawartości 100% obj. CO₂ (rysunek 69a) pojemność sorpcyjna względem ditlenku węgla po 60 minutowym etapie adsorpcji wynosiła: 2,5 mgCO₂/g_A w temperaturze 25°C, 5 mgCO₂/g_A w temperaturze 50°C oraz 11 mgCO₂/g_A w temperaturze 75°C. Z kolei przy zawartości 16% obj. CO₂ w mieszaninie gazowej (Rys 69b) pojemność sorpcyjna względem CO₂ wynosiła: 1,5 mgCO₂/g_A w temperaturze 25°C, 2,5 mgCO₂/g_A w temperaturze 50°C i 4,5 mgCO₂/g_A w temperaturze 75°C. A zatem zarówno w przypadku zawartości 16% obj. CO₂ jak i 100% obj. CO₂ w mieszaninie gazowej pojemność sorpcyjna bioadsorbentu z fusów zwykłej kawy (ARReCG) rośnie wraz ze wzrostem temperatury. Może to prawdopodobnie wynikać z faktu, iż poza procesem adsorpcji fizycznej (dominującym w temperaturze 25°C) w wyższych temperaturach (50°C i 75°C) zachodził również proces absorpcji chemicznej CO₂ na KOH, nieusuniętym dostatecznie po przeprowadzonym procesie aktywacji. Aby potwierdzić to przypuszczenie badaną próbkę bioadsorbentu z fusów zwykłej kawy (ARReCG) po adsorpcji CO₂ w temperaturze 75°C przy zawartości 100% obj. CO₂ poddano badaniu FTIR, którego wyniki przedstawiono na rysunku 71.



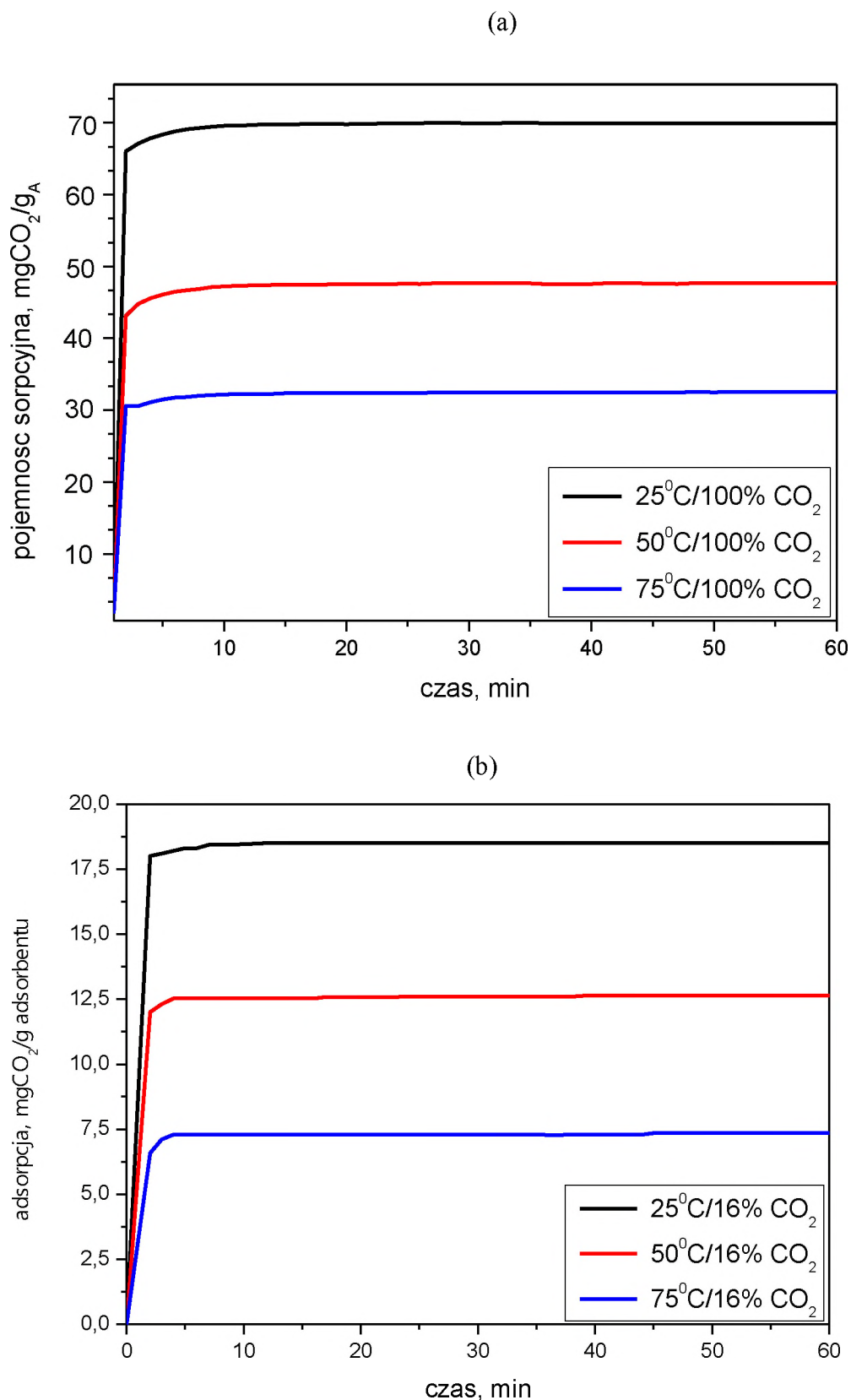
Rysunek 71. Widmo FTIR bioadsorbentu otrzymanego z fusów zwykłej kawy (ARReCG) po adsorpcji ditlenku węgla w temperaturze 75°C

Otrzymane widmo FTIR (rysunek 71.) potwierdza obecność wiązań C-O-C i C=O, charakterystycznych dla jonów węglanowych, co oznacza, iż sorpcja ditlenku węgla zachodziła nie tylko w sposób fizyczny w porach adsorbentu, ale również w sposób chemiczny poprzez wiązanie ditlenku węgla przez KOH w K₂CO₃. Bioadsorbent otrzymany z fusów zwykłej kawy (ARReCG) określić można zatem jako adsorbent fizykochemiczny.

W celu oceny potencjału komercyjnego zastosowania bioadsorbentu z fusów kawy mocno palonej (AHRoCG) w adsorpcyjnych instalacjach wychwytu CO₂ ze spalin porównano go z komercyjnym węglem aktywnym wyprodukowanym z łupin orzecha kokosowego (nazwa handlowa – Organosorb 10-CO). Adsorbent ten z uwagi na wysoko rozwiniętą powierzchnię właściwą (1087 m²/g), o dużą objętość mikroporów (0,31 cm³/g) i wytrzymałości na ściskanie był przedmiotem badań podczas wychwytu CO₂ z rzeczywistych gazów spalinowych, za pomocą pilotowej instalacji adsorpcyjnej [31].

Badania dla komercyjnego węgla aktywnego (Organosorb 10-CO) przeprowadzono przy tych samych parametrach procesu oraz według tego samego testu programowanej temperaturowo adsorpcji, który zastosowano dla otrzymanych bioadsorbentów. Wyniki przedstawiono na rysunkach 72 (a) i (b).

Komercyjny węgiel aktywny (Organosorb 10-CO) wykazuje bardzo dobrą kinetykę adsorpcji w pierwszej minucie procesu w przypadku atmosfery gazowej zawierającej 100% obj. CO₂ oraz w ciągu dwóch pierwszych minut przy stężeniu wynoszącym 16% obj. CO₂. Wszystkie testy przeprowadzone na komercyjnym węglu aktywnym wykazały osiągnięcie stanu równowagi po 10 minutach procesu adsorpcji. Jak wynika z rysunku 65 temperatura procesu adsorpcji ma istotny wpływ na pojemność sorpcyjną komercyjnego węgla aktywnego. Pojemność ta maleje wraz ze wzrostem temperatury procesu co jest typowe dla adsorbentów fizycznych zarówno w przypadku stosowania atmosfery zawierającej 100% obj. CO₂ jak i 16% obj. CO₂. Identyczną zależność stwierdzono dla bioadsorbentu otrzymanego z fusów kawy mocno palonej (AHRoCG) (rysunek 69). Pojemność sorpcyjna komercyjnego węgla aktywnego (Organosorb 10-CO) względem CO₂ przy 100% obj. CO₂ (rysunek 72a) obniżyła się z 70 mgCO₂/g_A w temperaturze 25°C do 47 mgCO₂/g_A w temperaturze 50°C oraz 32 mgCO₂/g_A w temperaturze 75°C, natomiast przy stężeniu wynoszącym 16% obj. CO₂ (rysunek 72b) obniżyła się z 18,5 mgCO₂/g_A w temperaturze 25°C do 12,5 mgCO₂/g_A w temperaturze 50°C i 7,5 mgCO₂/g_A w temperaturze 75°C. Porównując uzyskane wartości pojemności sorpcyjnej względem CO₂ dla komercyjnego węgla aktywnego (Organosorb 10-CO) (rysunek 72) z tymi uzyskanymi dla bioadsorbentu otrzymanego z fusów kawy mocno palonej (AHRoCG) (rysunek 69) można stwierdzić, iż bioadsorbent otrzymany z fusów mocno palonej kawy (AHRoCG) wykazał wyższą pojemność sorpcyjną względem CO₂ w porównaniu z komercyjnym węglem aktywnym (Organosorb 10-CO) o prawie 75% przy adsorpcji w atmosferze zawierającej 100% obj. CO₂ oraz 230% przy atmosferze 16% CO₂, przy nieznacznie gorszej kinetyce procesu.

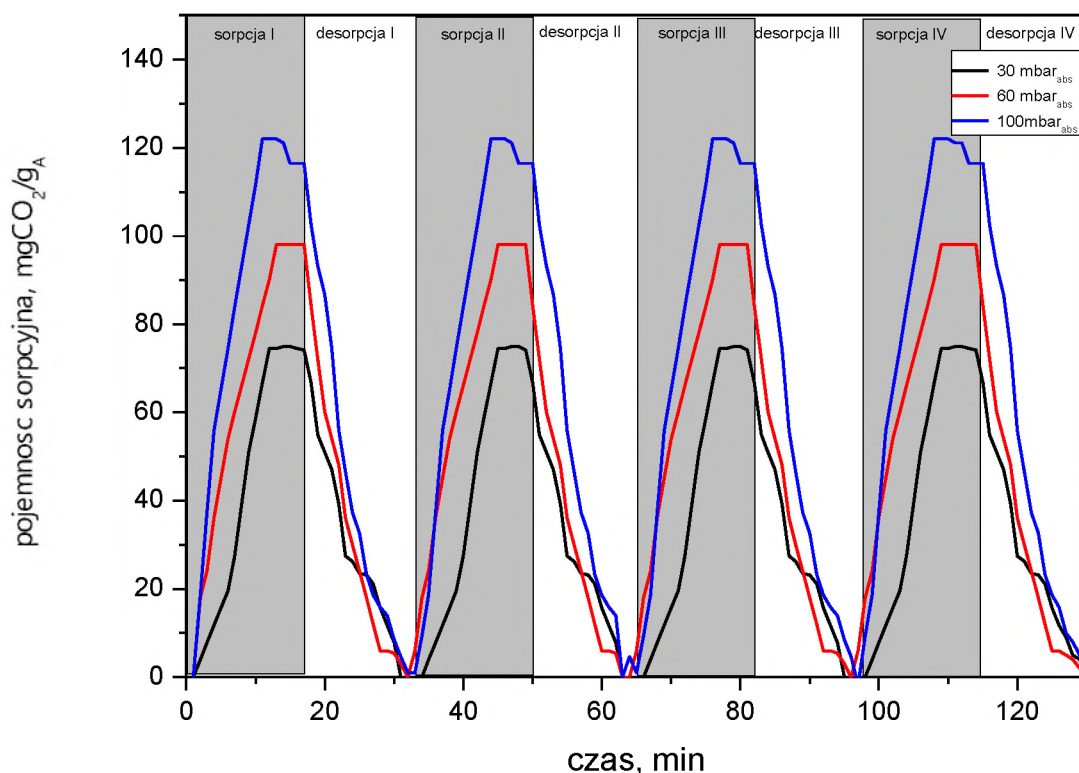


Rysunek 72. Profile adsorpcji CO₂ na komercyjnym węglu aktywnym (Organosorb 10-CO) przy (a) 100% obj. CO₂ i (b) 16% obj. CO₂ w mieszaninie gazowej w zależności od temperatury procesu (25, 50 i 75°C)

7.4. WPLYW CIŚNIENIA DESORPCJI NA POJEMNOŚĆ SORPCYJNĄ BIOADSORBENTÓW WZGLĘDEM CO₂ - SYMULACJA PROCESU WYCHWYTU CO₂ METODĄ ADSORPCYJNĄ VPSA.

W celu oceny regenerowalności oraz możliwości cyklicznej pracy otrzymanych bioadsorbentów a tym samym możliwości ich wykorzystania w adsorpcyjnych instalacjach VPSA wychwytu CO₂ ze spalin, przeprowadzono badania w symulowanym układzie TG-Vacuum opisanym szczegółowo w rozdziale 5.1.2 pracy. Badania przeprowadzono dla siedmiu bioadsorbentów w stałej temperaturze 25°C zgodnie z testem symulowanego procesu VPSA, przedstawionym schematycznie na rysunku 15. Test składał się z czterech następujących po sobie przemian adsorpcji i desorpcji. Przed pierwszym etapem adsorpcji próbka została poddana regeneracji poprzez wygrzanie jej w temperaturze 120°C przez 30 minut, następnie ochłodzenie do temperatury 25°C i dalszą regenerację próżniową przy ciśnieniu zgodnym z ciśnieniem założonym na etapie desorpcji (tj.: 30mbar_{abs}, 60mbar_{abs} lub 100mbar_{abs}) przez 15 minut. Dopiero po tak przeprowadzonym procesie regeneracji rozpoczęto właściwy test obrazujący wpływ ciśnienia desorpcji na pojemność sorpcyjną bioadsorbentów względem CO₂. Etapy adsorpcji (15 minutowe) rozpoczynały się od napełniania celi pomiarowej termograwimetru do ciśnienia atmosferycznego 100% obj. CO₂ i trwały do końca zadanego czasu przy przepływie tego gazu na poziomie 100 cm³/min. Z kolei etapy desorpcji (15 minutowe) polegały na kontrolowanym opróżnianiu celi pomiarowej do zadanego ciśnienia (30 mbar_{abs}, lub 60 mbar_{abs}, lub 100 mbar_{abs}) i utrzymywaniu tej wartości do końca zadanego czasu przy braku przepływu gazu płuczącego. Otrzymane wyniki pozwoliły określić wpływ ciśnienia desorpcji (przy stałym ciśnieniu adsorpcji) na roboczą pojemność sorpcyjną bioadsorbentu względem CO₂ (obrazującą ilość CO₂ jaka jest wychwytywana w każdym z cykli adsorpcja-desorpcja) i jednocześnie jego regenerowalność (czyli powtarzalność profili adsorpcji-desorpcji w każdym kolejnym cyklu trwania procesu). Wyniki przedstawiono na rysunkach 73-79.

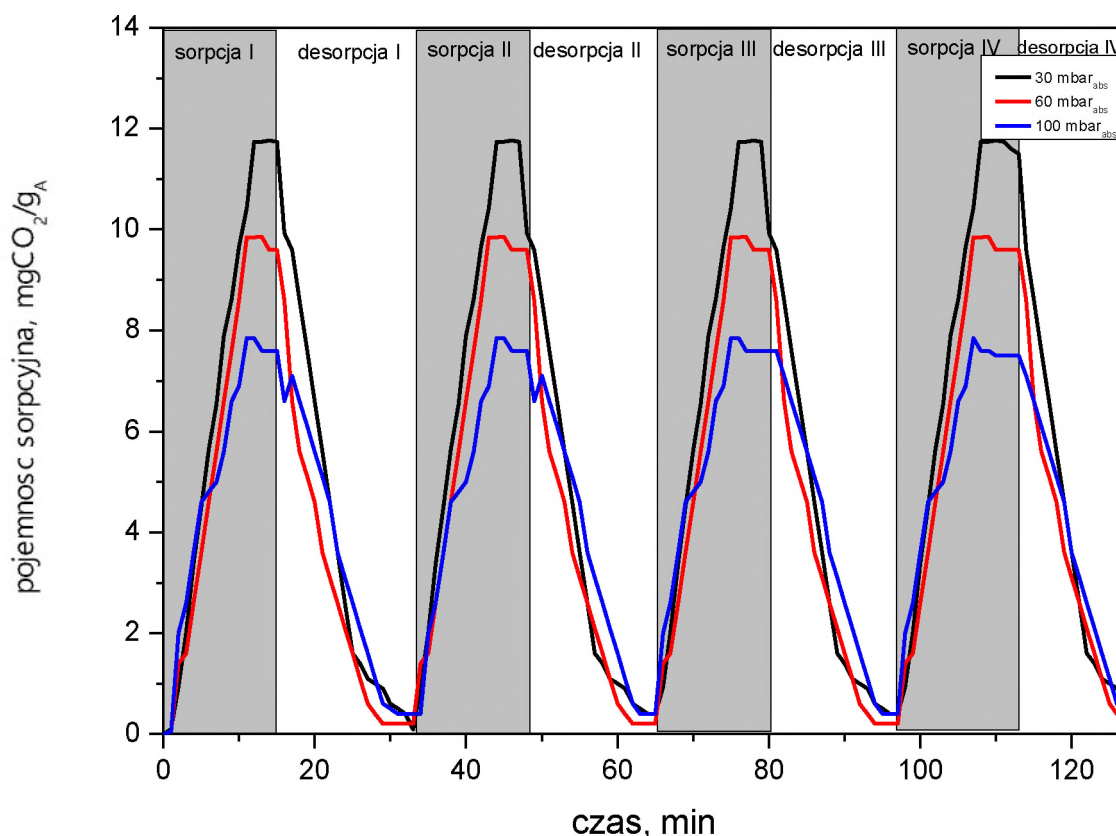
Pierwszym testowanym bioadsorbentem do usuwania CO₂ metodą VPSA był bioadsorbent otrzymany z fusów mocno palonej kawy (AHRoCG) ze względu na jego najwyższe pojemności sorpcyjne względem CO₂ spośród otrzymanych bioadsorbentów.



Rysunek 73. Symulacja procesu VPSA na bioadsorbencie z fusów mocno palonej kawy (AHRoCG) w zależności od ciśnienia desorpcji

Przeprowadzony test cyklicznej adsorpcji/desorpcji dla bioadsorbentu z fusów mocno palonej kawy (AHRoCG) wykazał bardzo dobre właściwości sorpcyjno-desorpcyjne bioadsorbentu - jego pełną regenerowalność i możliwość cyklicznej pracy bez obniżenia roboczej pojemności sorpcyjnej. Procesy adsorpcji, jak również desorpcji CO₂ przebiegały szybko, w sposób powtarzalny w czterech kolejnych cyklach. Robocza pojemność sorpcyjna zmieniała się w zależności od zastosowanego ciśnienia w etapie desorpcji i wyniosła: 118 mgCO₂/g_A przy 30 mbar_{abs}, 98 mgCO₂/g_A przy 60 mbar_{abs} oraz 72 mgCO₂/g_A przy 100 mbar_{abs}.

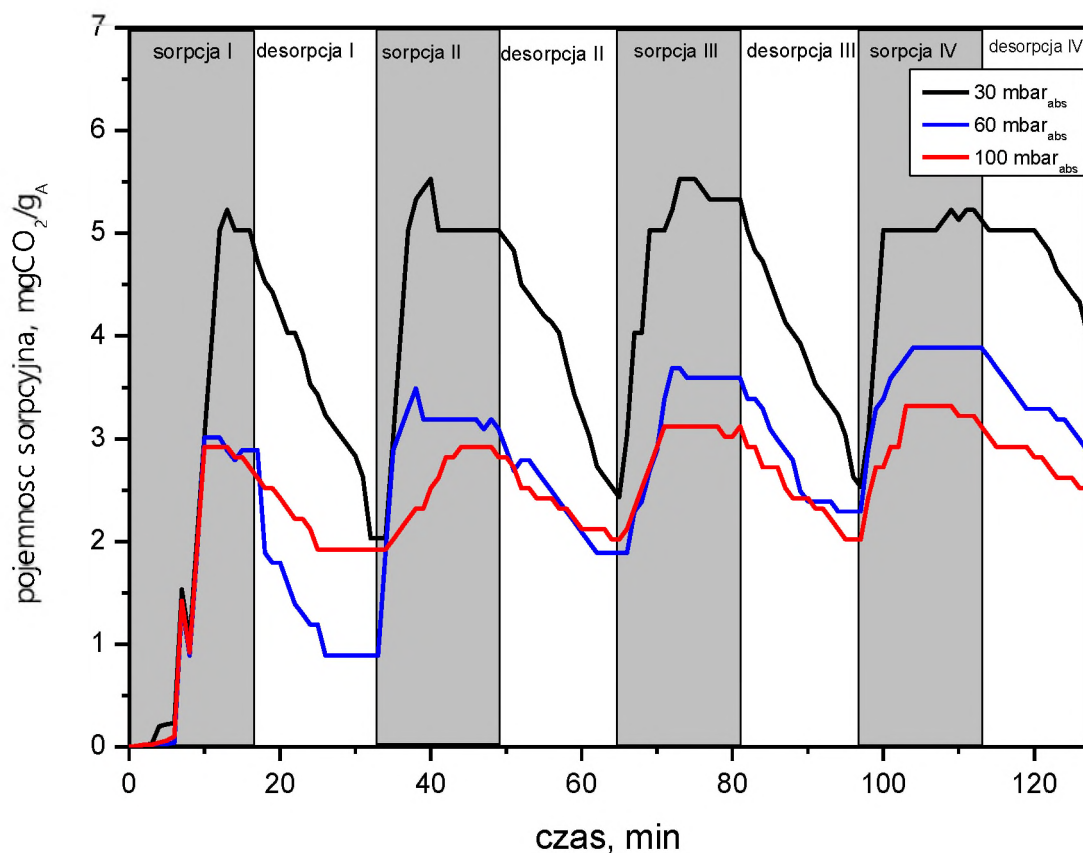
Wyniki dla drugiego z bioadsorbentów, otrzymanego z fusów zwykłej kawy (ARReCG), zostały przedstawione na rysunku 74.



Rysunek 74. Symulacja procesu VPSA na bioadsorbencie z fusów zwykłej kawy (ARReCG) w zależności od ciśnienia desorpcji

Przeprowadzony test cyklicznej adsorpcji/desorpcji dla bioadsorbentu z fusów zwykłej kawy (AHRoCG) wykazał również bardzo dobre właściwości sorpcyjno-desorpcyjne bioadsorbentu - jego pełną regenerowalność i możliwość cyklicznej pracy bez obniżenia roboczej pojemności sorpcyjnej. To, co odróżnia ten bioadsorbent od bioadsorbentu z fusów mocno palonej kawy (AHRoCG) to znacznie niższa robocza pojemność sorpcyjna, wynosząca: 12 mgCO₂/g_A przy 30 mbar_{abs}, 9,8 mgCO₂/g_A przy 60 mbar_{abs} oraz 7,8 mgCO₂/g_A przy 100 mbar_{abs}.

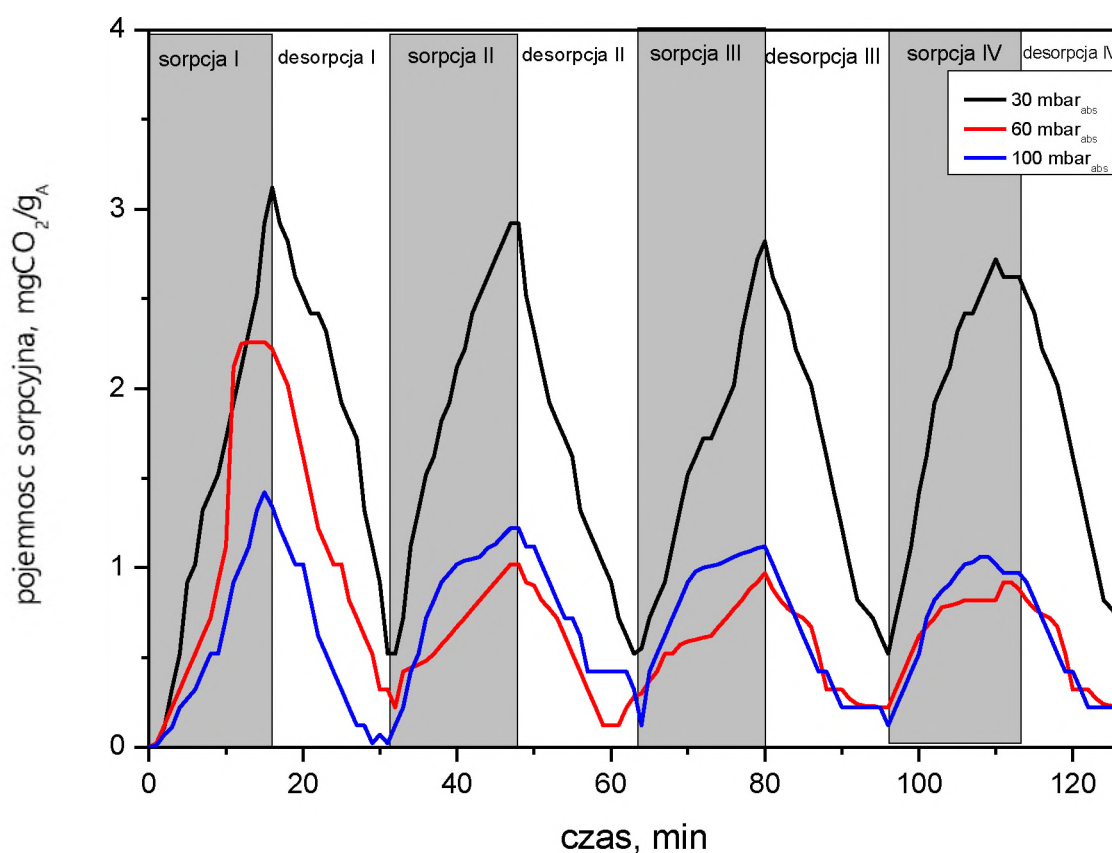
Wyniki testu cyklicznej adsorpcji/desorpcji dla kolejnego z bioadsorbentów, otrzymanego z obierek ziemniaków (APP), zostały zaprezentowane na rysunku 75.



Rysunek 75. Symulacja procesu VPSA na bioadsorbencie z obierek ziemniaków (APP) w zależności od ciśnienia desorpcji

Bioadsorbent ten charakteryzuje jeszcze niższa robocza pojemność sorpcyjna CO₂ niż ta uzyskana dla bioadsorbentu z fusów zwykłej kawy (ARReCG). Ponadto przebieg otrzymanych profili cyklicznej adsorpcji/desorpcji wskazuje, iż bioadsorbent ten nie zachowuje stabilności i z każdym kolejnym cyklem (adsorpcji/desorpcji) jego robocza pojemność sorpcyjna ulega zmniejszeniu (nie jest on skutecznie regenerowany) niezależnie od wartości zastosowanego ciśnienia w etapie desorpcji. Tym samym bioadsorbent z obierek ziemniaków (APP) nie jest odpowiedni do stosowania w adsorpcyjnych instalacjach VPSA do wychwytu ditlenku węgla.

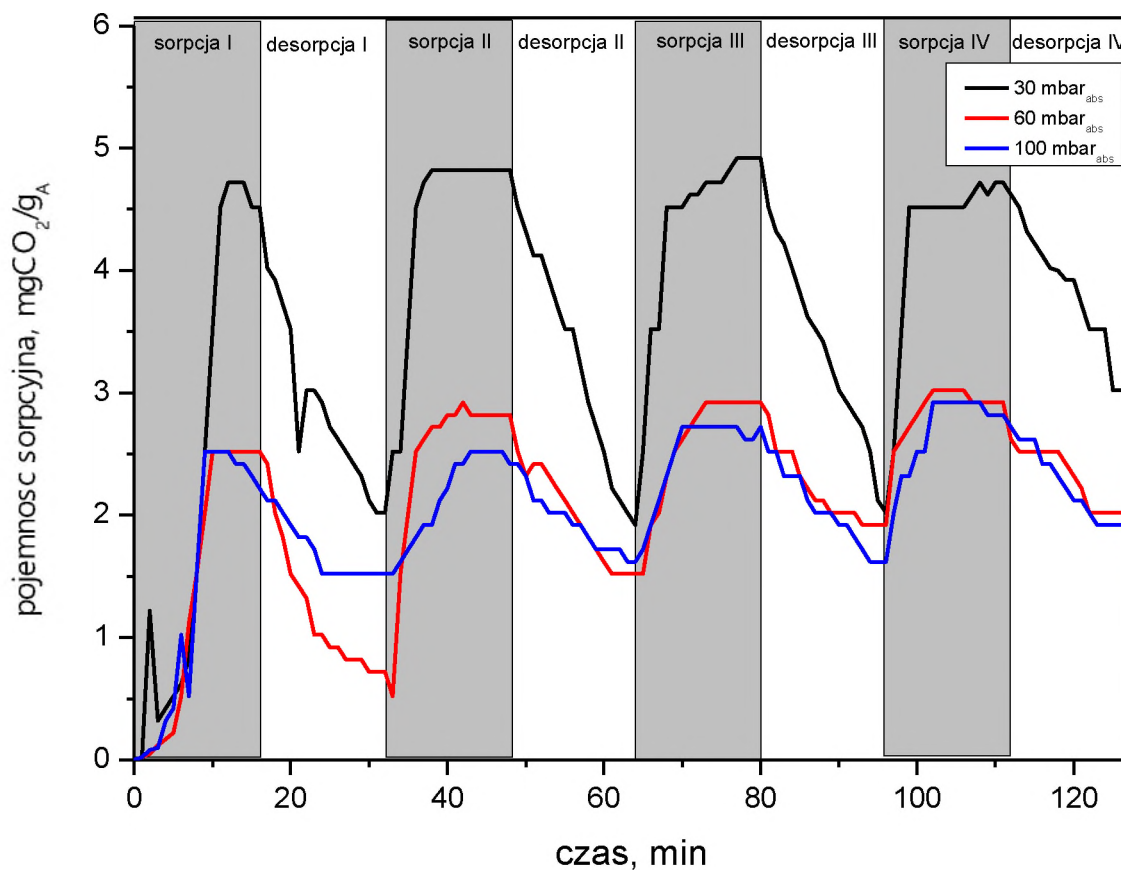
Profile cyklicznej adsorpcji/desorpcji następnego z bioadsorbentów, otrzymanego z fusów herbaty (ATG), zostały przedstawione na rysunku 76.



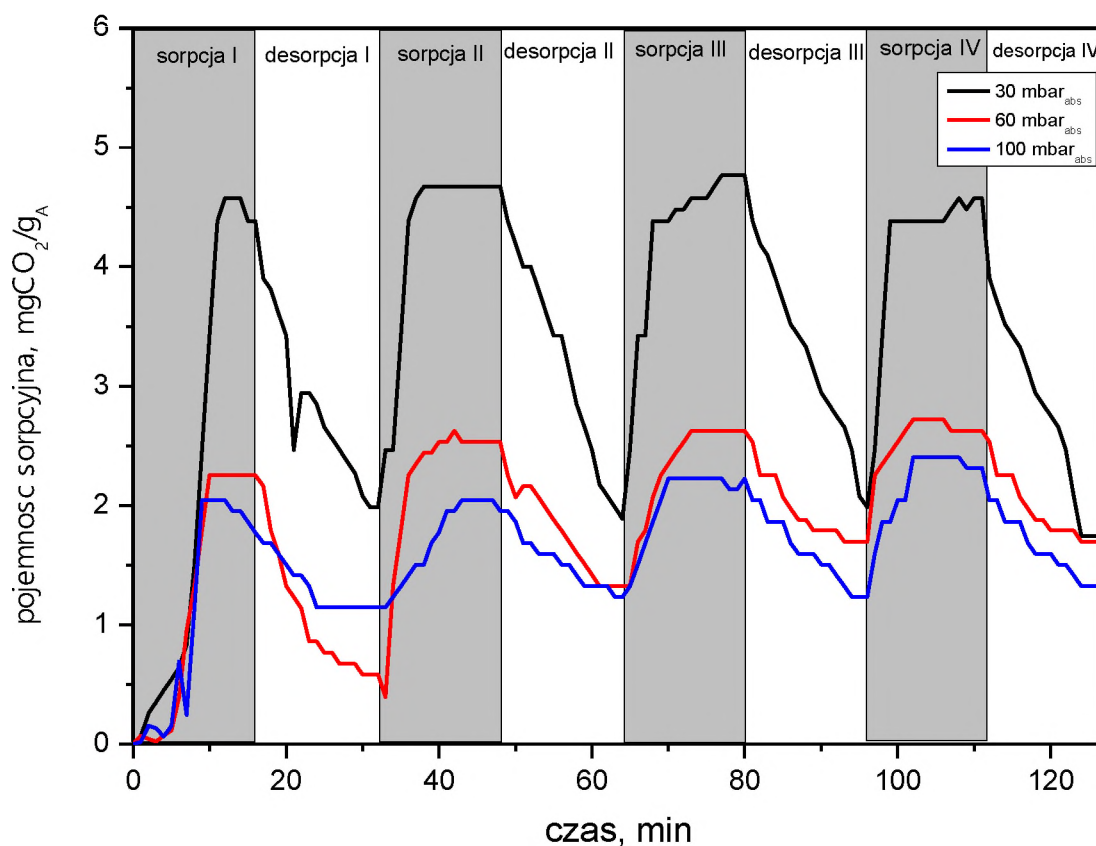
Rysunek 76. Symulacja procesu VPSA na bioadsorbencie z fusów herbaty (ATG) w zależności od ciśnienia desorpcji

Bioadsorbent z fusów herbaty (ATG) to kolejny przykład, w którym z każdym kolejnym cyklem adsorpcji/desorpcji robocza pojemność sorpcyjna bioadsorbentu ulega zmniejszeniu (nie jest on skutecznie regenerowany) niezależnie od wartości zastosowanego ciśnienia w etapie desorpcji. Tym samym bioadsorbent z fusów herbaty (ATG) nie jest odpowiedni do stosowania w adsorpcyjnych instalacjach VPSA do wychwytu ditlenku węgla.

Profile cyklicznej adsorpcji/desorpcji dla dwóch bioadsorbentów: pochodzących z zielonych łupin orzecha włoskiego (AWGS) oraz ze skorup orzecha włoskiego (WS) przedstawiono odpowiednio na rysunkach 77 i 78.



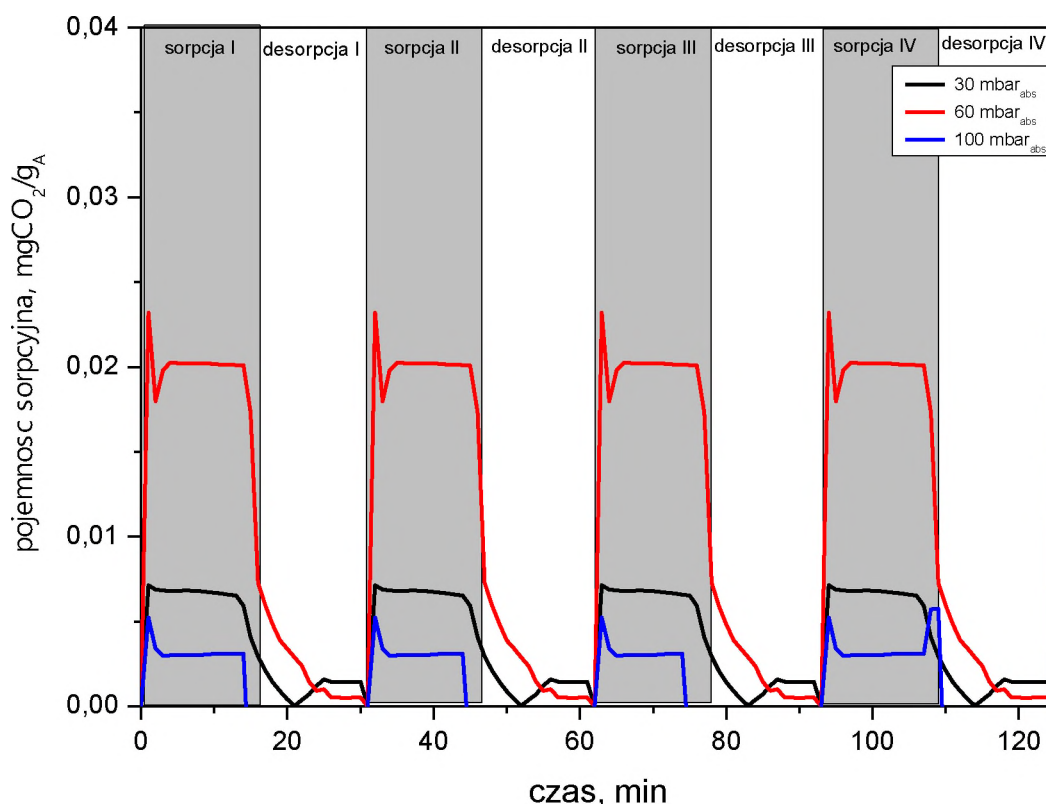
Rysunek 77. Symulacja procesu VPSA na bioadsorbencie z zielonych łupin orzecha włoskiego (AWGS) w zależności od ciśnienia desorpcji



Rysunek 78. Symulacja procesu VPSA na bioadsorbencie z skorup orzecha włoskiego (AWS) w zależności od ciśnienia desorpcji

Adsorbenty te, podobnie jak bioadsorbenty ze skorup orzecha włoskiego (AWS), fusów herbaty (ATG), nie są stabilne w cyklicznych procesach sorpcji/desorpcji, a ich robocza pojemność sorpcyjna ulega obniżeniu po każdym kolejnym cyklu adsorpcyjno-desorpcyjnym. Tym samym bioadsorbenty pochodzące z zielonych łupin orzecha włoskiego (AWGS) oraz ze skorup orzecha włoskiego (WS) nie są odpowiednie do stosowania w adsorpcyjnych instalacjach VPSA do wychwytu ditlenku węgla.

Profile cyklicznej adsorpcji/desorpcji ostatniego z badanych bioadsorbentów, otrzymanego z fusów zielonej kawy (AGCG) zostały zaprezentowane na rysunku 79.



Rysunek 79. Symulacja procesu VPSA na bioadsorbencie z fusów zielonej kawy (AGCG) w zależności od ciśnienia desorpcji

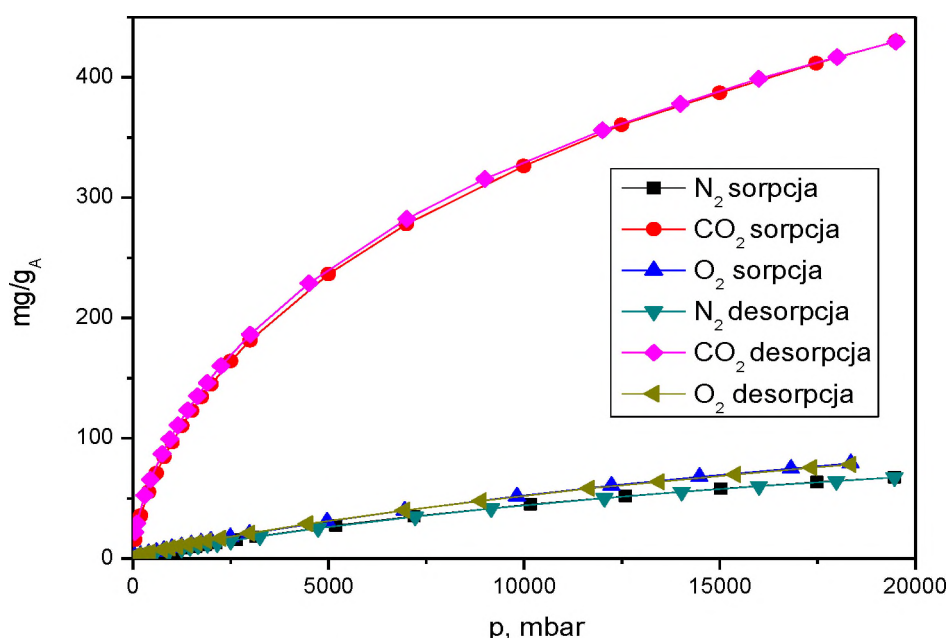
Jak wynika z rysunku 79. w przypadku bioadsorbentu z fusów zielonej kawy (AGCG), obserwujemy powtarzalne cykle sorpcyjno-desorpcyjne, świadczące o możliwości całkowitej regeneracji tego bioadsorbentu przy zastosowaniu podciśnienia. Jednakże z uwagi na niewielką roboczą pojemność sorpcyjną względem CO₂ (nie większą niż 0,15 mgCO₂/g_A, w zależności od zastosowanego ciśnienia w etapie desorpcji), bioadsorbent ten nie nadaje się do zastosowań komercyjnych z uwagi na zbyt duże zapotrzebowanie ilości z uwagi na bardzo małą roboczą pojemność sorpcyjną względem CO₂.

Podsumowując testy cyklicznej sorpcji/desorpcji CO₂ symulującej proces VPSA, przeprowadzone na siedmiu otrzymanych w pracy bioadsorbentach, zaobserwowano możliwość całkowitej regeneracji, przy zastosowaniu podciśnienia w etapie desorpcji, tylko w przypadku trzech rodzajów bioadsorbentów: (1) z fusów mocno palonej kawy (AHRoCG), (2) z fusów zwykłej kawy (ARReCG) oraz (3) z fusów zielonej kawy (AGCG). Wśród wymienionych, najbardziej efektywnym adsorbentem okazał się bioadsorbent z fusów mocno palonej kawy (AHRoCG), którego czynna pojemność sorpcyjna wynosiła od 85 do 118 mgCO₂/g_A w zależności od zastosowanego ciśnienia w etapie desorpcji. Bioadsorbent ten ze względu na pełną regenerowalność i możliwość pracy w wieloetapowych cyklach adsorpcyjno-desorpcyjnych jest najbardziej obiecującym adsorbentem do stosowania w adsorpcyjnych instalacjach VPSA wychwyty ditlenku.

7.5. IZOTERMY ADSORPCJI CO₂, N₂, O₂, H₂O

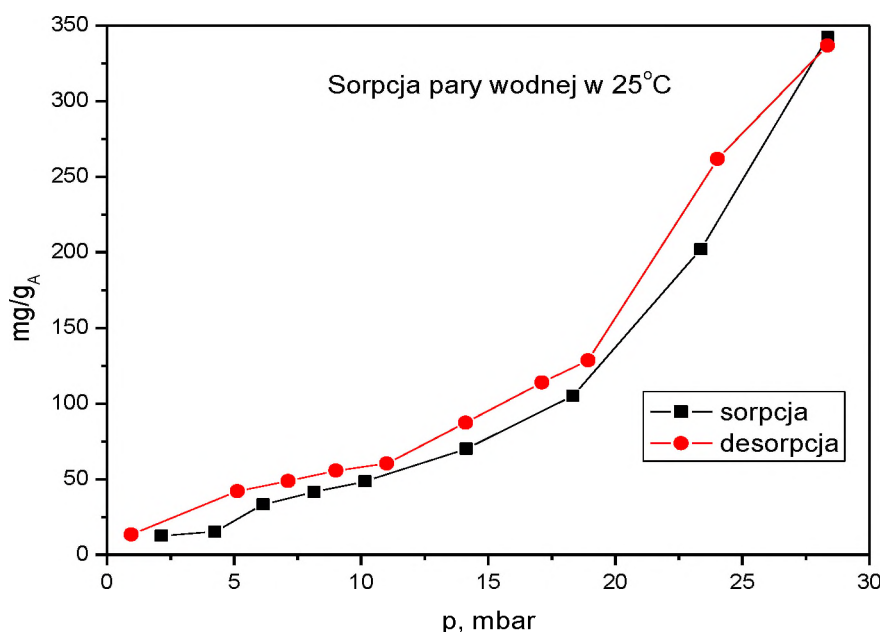
Oszacowanie przydatności adsorbentu do stosowania w procesach adsorpcyjnych najczęściej opiera się na ocenie izoterm adsorpcji/desorpcji i obliczeniach w oparciu o selektywność pojedynczych składników. Istotnym parametrem wpływającym na żywotność adsorbentu jest jego tolerancja na obecność wilgoci i innych zanieczyszczeń w spalinach. Oprócz CO₂ spaliny zawierają także N₂, O₂ oraz parę wodną i inne zanieczyszczenia takie SO_x czy NO_x. W przypadku niskiej tolerancji adsorbentu na obecność wymienionych składników spalin, będzie on potrzebował częstszej wymiany i specjalnego traktowania co w efekcie wpłynie na ekonomię całego procesu wychwytu CO₂ metodą adsorpcyjną. Szczególnie obecność wilgoci wpływa negatywnie na adsorpcję CO₂ zarówno na zeolitach jak i na węglach aktywnych. W związku z tym w adsorpcyjnej technologii wychwytu CO₂ ze spalin wprowadza się często etap osuszania spalin poprzedzający proces separacji CO₂.

W związku z tym dla najlepszego spośród badanych bioadsorbentów tj. bioadsorbentu z fusów mocno palonej kawy (AHRoCG) wykonano izotermy adsorpcji zarówno CO₂ jak i N₂, O₂ oraz H₂O. Badania mające na celu wyznaczenie izoterm adsorpcji przeprowadzono w zakresie ciśnień od 0 do 20 bar_{abs} w temperaturze 25°C. Próbkę przed badaniem zostały odgazowane w temperaturze 150°C przez 24h. Badania wykonano przy pomocy analizatora grawimetrycznego IGA firmy Hidsen Isochema (opisanego w rozdziale 5.1.3). Rezultaty w postaci równowagi adsorpcji ditlenku węgla, azotu oraz tlenu na bioadsorbencie z fusów mocno palonej kawy (AHRoCG) przedstawiono na rysunku 80, zaś pary wodnej na rysunku 81.



Rysunek 80. Izotermy adsorpcji CO₂, O₂, N₂ na bioadsorbencie z fusów mocno palonej kawy (AHRoCG)

Jak wynika z rysunku 80. pojemności sorpcyjne ditlenku węgla są zdecydowanie wyższe niż w przypadku pozostałych gazów, a różnica pomiędzy wartością równowagową CO₂ w stosunku do O₂ i N₂ rośnie wraz ze wzrostem ciśnienia. Przy najwyższym ciśnieniu pojemność sorpcyjna względem ditlenku węgla wynosi 430 mgCO₂/g_A, azotu 46 mgN₂/g_A, zaś tlenu 48 mgO₂/g_A. Ponadto izoterma adsorpcji CO₂ charakteryzuje się wyraźną nieliniowością. Pojemności adsorpcyjne tlenu i azotu są zbliżone, jednak nieco większą pojemność równowagową wykazuje tlen.



Rysunek 81. Izotermy sorpcji/desorpcji par H₂O na bioadsorbencie z fusów mocno palonej kawy (AHRoCG)

W przypadku izotermy pary wodnej przedstawionej na rysunku 74. widać wyraźne jej odchylenie ku górze przy wyższych wartościach ciśnień – co obrazuje gwałtowniejszy wzrost adsorpcji. Widoczna na rysunku 81 pętla histerezy sugeruje obecność mezoporów i różnicę między procesem adsorpcji i desorpcji. Jest to typowe dla materiałów porowatych, gdzie woda może tworzyć meniski wewnątrz porów.

Podsumowując, charakterystyka przebiegu izoterm adsorpcji CO₂, O₂, N₂ dla otrzymanego bioadsorbentu z fusów mocno palonej kawy (AHRoCG) świadczy o jego korzystnych cechach, ponieważ wyraźna nieliniowość izotermy CO₂, której przebieg jest stromy przy niskich wartościach ciśnienia cząstkowego, wskazuje na możliwość wydajnego wychwytu ditlenku węgla ze spalin kotłowych (o niskim ciśnieniu cząstkowym CO₂ równym 16%) w porównaniu z pozostałymi składnikami. Z kolei płaska charakterystyka izotermy adsorpcji pary wodnej do ciśnienia około 17 mbar_{abs} świadczy o hydrofobowości bioadsorbentu, co jest zaletą w przypadku usuwania CO₂ z wilgotnych gazów spalinowych (co ma miejsce w przypadku spalin kotłowych)

7.6. WNIOSKI

Przeprowadzone badania pojemności sorpcyjnej bioadsorbentów względem CO₂ oraz ich regenerowalności w symulowanych układach VPSA pozwalają na sformułowanie następujących wniosków uwzględniających przydatność bioadsorbentów do wychwytu CO₂ w adsorpcyjnych instalacjach VPSA:

1. Bioadsorbent otrzymany z fusów kawy mocno palonej (AHRoCG) charakteryzuje się najwyższą pojemnością sorpcyjną CO₂. W temperaturze 25°C. i ciśnieniu 1 bar_{abs} pojemność sorpcyjna wyniosła 118 w mgCO₂/g_A. Wynik ten wskazuje na wysoką wydajność adsorpcyjną w warunkach symulujących procesy przemysłowe.
2. Przeprowadzone badania symulacji procesu wychwytu CO₂ metodą adsorpcyjną VPSA potwierdziły możliwość pełnej regeneracji bioadsorbentów-w przypadku: fusów mocno palonej kawy (AHRoCG), fusów zwykłej kawy palonej (ARReCG) i fusów zielonej kawy (AGCG). Badania wykazały, iż usuwanie ditlenku węgla w ciągłych cyklach adsorpcji-desorpcji nie wpłynęło na roboczą pojemność sorpcyjną, a zastosowanie próżni na etapie desorpcji jest korzystne ze względu na szybką regenerację bioadsorbentów. Jednocześnie, pozytywne wyniki tych badań potwierdziły możliwość zastosowania tego rodzaju bioadsorbentów w układach adsorpcyjnych VPSA.
3. Pojemności sorpcyjne dla najlepszego z bioadsorbentów (AHRoCG) względem CO₂ są wyższe w temperaturze otoczenia niż w temperaturach 50 czy 75°C. W przypadku drugiego testowanego bioadsorbentu - z fusów zwykłej kawy palonej (ARReCG) pojemności sorpcyjne są wyższe w temperaturze wyższej niż temperatura otoczenia. Wyższa pojemność sorpcyjna w temperaturze wyższej od temperatury otoczenia, świadczy o jednoczesnym zachodzeniu adsorpcji fizycznej oraz absorpcji chemicznej. Dodatkowe badanie FTiR potwierdziło obecność wiązań C-O-C i C=O na skutek absorpcji chemicznej CO₂ w związek K₂CO₃.
4. Izotermy adsorpcji N₂ i O₂ na bioadsorbencie z fusów mocno palonej kawy (AHRoCG) wykazały niższe pojemności sorpcyjne względem tych gazów w porównaniu z pojemnościami sorpcyjnymi względem CO₂ dla każdej wartości ciśnienia. Izoterma pary wodnej dla bioadsorbentu AHRoCG jest izotermą typu III. Wskazuje ona na właściwości hydrofobowe bioadsorbentu AHRoCG. Jest to korzystne z punktu widzenia wychwytu CO₂ z uwagi na możliwość pominięcia procesu osuszania separowanego gazu/spalin.

8. WNIOSKI KOŃCOWE

Biorąc pod uwagę obecne wyzwania środowiskowe, takie jak narastający problem odpadów oraz rosnące stężenie ditlenku węgla w atmosferze, konieczne staje się poszukiwanie innowacyjnych rozwiązań zmniejszenia ilości składowanych odpadów i zmniejszenia stężenia ditlenku węgla w atmosferze. Jednym z obiecujących kierunków jest wytwarzanie bioadsorbentów z bioodpadów i wykorzystanie tych materiałów do wychwytu ditlenku węgla adsorpcyjną metodą VPSA. Wymaga on jednak wielu badań w celu szczegółowego rozpoznania potencjału i wskazania możliwości praktycznych zastosowań. Przedstawiony w niniejszej pracy materiał badawczy pozwolił na potwierdzenie postawionych tez i umożliwił sformułowanie następujących wniosków:

1. Badania potwierdziły, iż modyfikacja odpadów organicznych w bioadsorbenty jest skuteczną metodą ich zagospodarowania, wpisującą się w gospodarkę obiegu zamkniętego.
2. Uzyskane w wyniku karbonizacji i aktywacji bioodpadów – bioadsorbenty - wykazują wysoką zawartość węgla, rozwiniętą porowatość oraz dużą powierzchnię właściwą, co czyni je obiecującymi materiałami do zastosowań w usuwaniu zanieczyszczeń gazowych w tym szczególnie ditlenku węgla.
3. Zastosowana w pracy aktywacja chemiczna roztworem KOH pozwoliła na uzyskanie struktury porów o mniejszym rozmiarze i większej powierzchni właściwej. Przeprowadzone badania pokazały, iż KOH może aktywować materiały węglowe w celu wytworzenia bardziej mikroporowatych struktur.
4. Przeprowadzone w pracy badania potwierdziły, iż struktura porów determinuje efekt fizycznej adsorpcji CO₂ a rozwinięta struktura porów jest podstawą efektywnej adsorpcji CO₂ ze spalin kotłowych. Uzyskany w pracy bioadsorbent z fusów mocno palonej kawy o największej powierzchni właściwej i największej objętości porów w tym mikroporów (ze wszystkich otrzymanych bioadsorbentów) wykazał również najwyższą pojemność sorpcyjną względem CO₂ (ze wszystkich badanych adsorbentów). Dużą pojemność sorpcyjną względem CO₂ posiadał głównie ze względu na istnienie wąskich mikroporów, które mają wysoki potencjał adsorpcji CO₂. Dodatkowo struktura porów odgrywa istotną rolę przy usuwaniu CO₂ ze spalin kotłowych ze względu na selektywną adsorpcję innych składników spalin.
5. W wyniku przeprowadzonych procesów karbonizacji i aktywacji siedmiu różnych rodzajów biomasy odpadowej, bioadsorbentem o najkorzystniejszych (w kierunku sorpcji CO₂) parametrach struktury porowatej okazał się bioadsorbent otrzymany z fusów mocno palonej kawy. Adsorbent ten ma bardzo dobrze rozwiniętą powierzchnię właściwą wynoszącą 1580 m²/g (w odniesieniu do zakresu literaturowego 593 -1624 m²/g), całkowitą objętość porów wynoszącą 0,84 cm³/g, całkowitą objętość mikroporów 0,5 cm³/g oraz średnią średnicę porów wynoszącą 0,96 nm. Korzystne parametry struktury porowatej wykazał także bioadsorbent uzyskany z obierek ziemniaczanych. Jego powierzchnia właściwa wynosi 1604 m²/g, całkowita objętość porów 0,65 cm³/g, całkowita objętość mikroporów 0,32 cm³/g, a średnia średnica porów wynosi 1,36 nm.

6. Bioodpady, ze względu na ich chemiczne, mineralogiczne i strukturalne cechy, są odpowiednim materiałem do otrzymywania bioadsorbentów. W wyniku procesu karbonizacji i aktywacji, w zależności od zastosowanego typu odpadu organicznego, warunków karbonizacji oraz warunków aktywacji otrzymać można bioadsorbenty o różnych właściwościach fizykochemicznych.
7. Adsorpcja dwutlenku węgla na bioadsorbentach zależy głównie od budowy i struktury porowatej, ciśnienia cząstkowego CO₂ (czyli jego zawartości w spalinach) oraz temperatury. Bioadsorbent otrzymany z fusów mocno palonej kawy okazał się najlepszym adsorbentem ditlenku węgla spośród badanych bioadsorbentów. Jego pojemność sorpcyjna względem CO₂ wynosi 118 mg_{CO2}/g_A (w temp. 25°C, przy zawartości 100% obj.CO₂) oraz 102 mg_{CO2}/g_A (w temp. 25°C, przy zawartości 16% obj.CO₂). Bioadsorbent ten okazał się konkurencyjny w stosunku do komercyjnego węgla aktywowanego Organosorb10-CO, proponowanego do dużych instalacji wychwytu CO₂ metodą VPSA. Pojemność sorpcyjna względem CO₂ komercyjnego Organosorb10-CO wyniosła 70 mg_{CO2}/g_A i była o prawie połowę niższa w atmosferze CO₂ (w temp. 25°C, przy zawartości 100% obj.CO₂) oraz nieznacznie niższa w atmosferze spalin kotłowych (w temp. 25°C, przy zawartości 16% obj.CO₂).
8. Pojemność sorpcyjna bioadsorbentów otrzymanego z fusów mocno palonej kawy maleje wraz ze wzrostem temperatury, co jest typowe dla adsorbentów fizycznych.
9. Przeprowadzone badania desorpcji CO₂ potwierdziły możliwość regeneracji bioadsorbentów poprzez zastosowanie podciśnienia. Bioadsorbenty na bazie fusów kawy mocno palonej i fusów zwykłej kawy charakteryzują się dużą stabilnością pracy. Cykliczne zastosowanie tego samego bioadsorbentu nie powoduje zmniejszenia pojemności sorpcyjnej.
10. Badania w układzie TG-Vacuum wykazały, że zastosowanie próżni na etapie desorpcji jest korzystne, ze względu na szybką regenerację bioadsorbentu. Jednocześnie wyniki potwierdziły możliwość zastosowania najlepszego bioadsorbentu jakim jest bioadsorbent uzyskany z fusów mocno palonej kawy (AHRoCG), do pracy w układach adsorpcyjnych VPSA.
11. Przeprowadzone badania adsorpcji CO₂ na bioadsorbentach wykazały, że duża powierzchnia właściwa, duża objętość porów, odpowiednia struktura, w tym szczególnie znaczną objętość mikroporów, kwalifikują adsorbent do usuwania CO₂ ze spalin kotłowych w adsorpcyjnych instalacjach VPSA.
12. Najlepszym bioadsorbentem wśród badanych w zakresie ciśnień cząstkowych CO₂ występujących w spalinach okazał się bioadsorbent otrzymany z fusów kawy mocno palonej, ze względu na specyficzne właściwości swojej struktury porowatej w tym znacznej objętości mikroporów.
13. Możliwość otrzymywania efektywnych bioadsorbentów do wychwytu ditlenku węgla do spalin jest szansą na zagospodarowanie znacznej ilości bioodpadów i jednocześnie otrzymanie cennego materiału adsorpcyjnego.

9. LITERATURA

1. Madela, M. Bioodpady jako biosorbenty w ujęciu gospodarki cyrkulacyjnej. W *Inżynieria środowiska i biotechnologia – wyzwania i nowe technologie*; Agata Rosińska, Beata Karwowska, Magdalena Madela (red.), Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Monografia, Wyd. I, 2022, 175-189.
2. Pasoń, Ł. Współczesne zastosowanie mikroalg w biotechnologii, inżynierii środowiska i przemyśle; W *Inżynieria środowiska i biotechnologia – wyzwania i nowe technologie*; Agata Rosińska, Beata Karwowska, Magdalena Madela (red.), Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Monografia, Wyd. I, 2022, 215-228.
3. Styś, T.; Foks, R. Rynek gospodarowania odpadami komunalnymi w Polsce: perspektywa 2030. Warszawa: Instytut Sobieskiego, 2014.
4. Biokompostownia - Instalacja do odzysku odpadów biodegradowalnych, <https://www.poznan.pl/mim/wortals/wortal.904/miejsca-zagospodarowania-odpadow.poi.6065/-,74707.html>, dostęp 09.07.2024.
5. Jędrzak, A. Technologie przetwarzania odpadów biodegradowalnych. *Inżynieria Ekologiczna* 2005, 10, 78-90.
6. Instalacja biologicznego przetwarzania odpadów zlokalizowana w miejscowości Łęczycza, <https://bip.rbip.wzp.pl/artukul/instalacja-biologicznego-przetwarzania-odpadow-zlokalizowana-w-miejscowosci-leczyca>, dostęp 09.07.2024.
7. Instalacja Termicznego Przekształcania Odpadów Komunalnych, <https://swarzedz.pl/index.php?id=500>, dostęp 09.07.2024.
8. Malinowski, R. Biotworzywa jako nowe materiały przyjazne środowisku naturalnemu. *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 2015, 18(2), 215-231.
9. Producent Kaffeform, <https://vittera.com/producent/kaffeeform>, dostęp 09.07.2024.
10. Biotrem, <https://biotrem.pl/pl/>, dostęp 09.07.2024.
11. Derwis, D.; Mąkinia, J. Odzysk bioplastiku i celulozy z osadów ściekowych. *Wodociągi-Kanalizacja* 2019, 31-33.
12. Neczaj, E. Procesy biorafineryjne w oczyszczalniach ścieków.
13. Syuhadah, N.; Rohasliney, H. Rice husk as biosorbent: a review. *Health and the Environment Journal* 2012, 3(1), 89-95.
14. Gumiński, R.; Wincone, Ł.; Tabor, A.; Weygand, R. Metody badań właściwości fizykochemicznych węgli aktywnych.
15. González, J. F.; Román, S.; Encinar, J. M.; Martínez, G. Pyrolysis of various biomass residues and char utilization for the production of activated carbons. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2009, 85 (1-2), 134-141.
16. Tsamba, A. J.; Yang, W.; Blasiak, W. Pyrolysis characteristics and global kinetics of coconut and cashew nut shells. *Fuel Processing Technology* 2006, 87 (6), 523-530.
17. Daud, W. M. A. W.; Ali, W. S. W.; Sulaiman, M. Z. Effect of carbonization temperature on the yield and porosity of char produced from palm shell. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 2001, 76 (12), 1281-1285.
18. Singh, G.; Lakhi, K. S.; Sil, S.; Bhosale, S. V.; Kim, I.; Albahily, K.; Vinu, A. Biomass derived porous carbon for CO₂ capture. *Carbon* 2019, 148, 164-186.

19. Lorenc Grabowska, E., Rutkowski, P. (2013): Węgle aktywne ze stałej pozostałości po szybkiej pirolizie biomasy. *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 2013, 16 (2), 205-215.
20. Marsch, H. *Introduction to Carbon Technologies*. Alicante, University of Alicante 1997.
21. Lanzetta, M.; Di Blasi, C. Pyrolysis kinetics of wheat and corn straw. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 1998, 44 (2), 181-192.
22. Erto, A.; Tsyntarski, B.; Balsamo, M.; Budinova, T.; Lancia, A.; Petrova, B.; Petrov, N. Synthesis of Activated Carbons by Thermal Treatments of Agricultural Wastes for CO₂ Capture from Flue Gas. *Combustion Science and Technology* 2016, 188, 581-593.
23. Suhas, Gupta, V. K.; Carrott, P. J. M.; Singh, R.; Chaudhary, M.; Kushwaha, S. Cellulose: A review natural, modified and activated carbon absorbent. *Bioresource Technology* 2016, 216, 1066-1076.
24. Nalwa, H. S. Ed. *Handbook of surfaces and interfaces of materials, five-volume set*. Cambridge, Elsevier 2001.
25. Peng C.; Zhang, J.; Xiong, Z.; Zhao, B.; Liu, P. Fabrication of porous hollow γ -Al₂O₃ nanofibers by facile electrospinning and its application for water remediation. *Microporous and Mesoporous Materials* 2015, 215, 133-142.
26. Zubrik, A.; Matik, M.; Hredzák, S.; Lovás, M.; Danková, Z.; Kováčová, M.; Briančin, J. Preparation of chemically activated carbon from waste biomass by single stage and two stage pyrolysis. *Journal of Cleaner Production* 2017, 143, 643-653.
27. Köseoglu, E.; Akmil Başar, C. Preparation, structural evaluation and adsorptive properties of activated carbon from agricultural waste biomass. *Advanced Powder Technology* 2015, 26 (811), 818.
28. Lee, J. S.; Kim, J. H.; Kim, J. T.; Suh, J. K.; Lee, J. M.; Lee, C. H. Adsorption equilibria of CO₂ on zeolite 13X and zeolite X/activated carbon composite. *Journal of Chemical & Engineering Data* 2002, 47(5), 1237-1242.
29. Kotowicz, J.; Brzęczek, M.; Job, M. Efficiency of supercritical coal power stations with integrated CO₂ capture and compression systems based on oxy-combustion technology. *Acta Energetica*, 2016, (1), 69-76.
30. Bieniek, J.; Majchrzak, A.; Majchrzak-Kucęba, I. Synteza związków metaloorganicznych jako efektywnych sorbentów ditlenku węgla. *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 2012, 15(4), 427-439.
31. Majchrzak-Kucęba, I.; Wawrzyńczak, D.; Ściubidło, A. Experimental investigation into CO₂ capture from the cement plant by VPSA technology using zeolite 13X and activated carbon. *Journal of CO₂ Utilization* 2022, 61, 102027.
32. Majchrzak-Kucęba, I.; Sołtysik, M. The potential of biocarbon as CO₂ adsorbent in VPSA unit. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 2020, 142(1), 267-273.
33. Jiang, N.; Shen, Y.; Liu, B.; Zhang, D.; Tang, Z.; Li, G.; Fu, B. CO₂ capture from dry flue gas by means of VPSA, TSA and TVSA. *Journal of CO₂ Utilization* 2020, 35, 153-168.
34. Sołtysik, M.; Majchrzak-Kucęba, I.; Wawrzyńczak, D. Characterization of Bioadsorbents from Organic Municipal Waste. *Materials* 2024, 17(9), 1954.
35. Bień J. Odpady komunalne w 2023 roku (coroczna aktualizacja): <https://ekordo.pl/odpady-komunalne-w-2023-roku-coroczna-aktualizacja>, Eko bez kantów, dostęp 12.12.2024.
36. Ile śmieci wytwarza przeciętny Polak? Poznaj statystyki! <https://ekobezkantow.pl/blog/naszesmieci/>, dostęp 12.12.2024.

37. GUS, Ochrona Środowiska 2023, <https://stat.gov.pl/obszary-tematyczne/srodowisko-energia/srodowisko/ochrona-srodowiska-2023.1.24.html>, dostęp 29.04.2024.
38. Recykling: Siódmy Manifest Zasobów, Światowy Dzień Recyklingu. 18 marca 2018 r., <https://www.bir.org/publications/facts-figures/item/recycling-the-seventh-resource-manifesto>, dostęp 9.05.2022.
39. Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2018/851 z dnia 30 maja 2018 r. zmieniająca dyrektywę 2008/98/WE w sprawie odpadów, <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PL/TXT/?uri=CELEX%3A32018L0851>, dostęp: 15.03.2024.
40. Krajowy Plan Gospodarki Odpadami 2028, <https://bip.mos.gov.pl/strategie-plan-programy/krajowy-plan-gospodarki-odpadami/>, dostęp 11.03.2023.
41. Kancelaria Senatu, Aktualne problemy związane z gospodarowaniem odpadami komunalnymi w Polsce, informacja uzupełniona, 02.2023, https://www.senat.gov.pl/gfx/senat/pl/senatopracowania/219/plik/aktualne_problemy_zwiazane_z_gospodarowaniem_odpadami_komunalnymi_w_polsce.pdf, dostęp: 08.01.2025.
42. Dz.U.UE.L.2008.312.3, Dyrektywa Parlamentu Europejskiego z dnia 19 listopada 2008 r., w sprawie odpadów oraz uchylająca niektóre dyrektywy, <https://sip.lex.pl/akty-prawne/dzienniki-UE/dyrektywa-2008-98-we-w-sprawie-odpadow-oraz-uchylajaca-niektore-dyrektywy-67831942>, dostęp: 08.01.2025.
43. Nawozy.eu, Globalna produkcja ziemniaków, 09.01.2024, <https://nawozy.eu/aktualnosci/newsy/warzywa/globalna-produkcja-ziemniakow>, dostęp: 08.01.2025.
44. Farmer.pl, Jak zmieniła się produkcja ziemniaka w kraju, <https://www.farmer.pl/produkcja-roslinna/jak-zmieniala-sie-produkcja-ziemniaka-w-kraju.124801.html>, dostęp: 08.01.2025.
45. Dreyer, H. Towards sustainable potato production: partnering to support family farmers in Africa. Potato Research 2017, 60 (3), 237–238.
46. Yara Knowledge grows, Produkcja światowa jabłek, <https://www.yara.pl/odzywanie-roslin/jablon/world-production/>, dostęp: 08.01.2025.
47. Ministerstwo Rolnictwa i Rozwoju Wsi, Jabłka, <https://www.gov.pl/web/rolnictwo/jablka>, dostęp: 08.01.2025.
48. Biodegradowalni: Naczynia opakowania, produkty z natury, Trzcina cukrowa, <https://biodegradowalni.pl/pl/biosurowce/trzcina-cukrowa>, dostęp: 08.01.2025.
49. Atlas Big, Światowa produkcja trzciny cukrowej według kraju, <https://www.atlasbig.com/pl/kraje-wedlug-produkcji-trzciny-cukrowej>, dostęp: 08.01.2025.
50. Green Plantation, Producenci kawy, <https://www.greenplantation.pl/a/producenci-kawy>, dostęp: 08.01.2025.
51. Bankier.pl, Kraje UE wyprodukowały w 2023 roku kawę o wartości prawie 13 mld euro. <https://www.bankier.pl/wiadomosc/Kraje-UE-wyprodukowaly-w-2023-roku-kawe-o-wartosci-prawie-13-mld-euro-8821728.html>, dostęp: 08.01.2025.
52. E-herbata.pl, Pory zbiorów herbaty, <https://www.e-herbata.pl/pory-zbiorow-herbaty-n-9.html>, dostęp: 08.01.2025.
53. Świeżo palona, Gdzie w Europie uprawia się herbatę? Na Azorach działają dwie plantacje, <https://swiezopalona.pl/blog/gdzie-w-europie-uprawia-sie-herbate-na-azorach-dzialaja-dwie-plantacje>, dostęp: 08.01.2025.

54. Foodfakty Portal, Sytuacja na światowym rynku ryżu, <https://foodfakty.pl/sytuacja-na-swiatowym-rynku-ryzu>, dostęp: 08.01.2025.
55. Atlas Big.com, Światowa produkcja orzecha włoskiego według kraju, <https://www.atlasbig.com/pl/kraje-wedlug-produkcji-orzecha-wloskiego>, dostęp: 08.01.2025.
56. Kourmentza, C.; Economou, Ch.N.; Tsafrakidou, P.; Kornaros, M. Spent coffee grounds make much more than waste: exploring recent advances and future exploitation strategies for the valorization of an emerging food waste stream, *Journal of Cleaner Production* 2018, 172, 980–992.
57. Holandia, fusy po kawie pomagają redukować emisję CO₂, <https://www.pap.pl/aktualnosci/news%2C1138386%2Cholandia-fusy-po-kawie-pomagaia-redukowac-emisje-co2.html>, dostęp 15.12.2024.
58. Ecobean, Coffee waste reinvented, link: <https://ecobean.pl/>, dostęp: 15.12.2024.
59. Waloszyńska, A.; Mościcki, K. Optymalizacja procesu peletyzacji fusów po parzeniu kawy jako waloryzacja niskogatunkowej biomasy odpadowej na cele energetyczne. *Zeszyty Energetyczne* 2020, 7, 255-266.
60. Cudzik, J.; Olszewska, K. Technologia wytworzenia i zastosowania ekologicznego pustaka emptyseed w architekturze., *Forma* 2021, 47.
61. Atabani, A. E.; Ala'a, H.; Kumar, G.; Saratale, G. D.; Aslam, M.; Khan, H. A. Mahmoud, E. Valorization of spent coffee grounds into biofuels and value-added products: Pathway towards integrated bio-refinery. *Fuel* 2019, 254, 115640.
62. Martinez-Saez, N.; García, A. T.; Pérez, I. D.; Rebollo-Hernanz, M.; Mesías, M.; Morales, F. J.; Del Castillo, M. D. Use of spent coffee grounds as food ingredient in bakery products. *Food Chemistry* 2017, 216, 114-122.
63. Rheinheimer, J. Głębokie zanurzenie w ponownym wykorzystaniu liści herbaty i odpadów herbacianych, *World Tea News*, link: <https://www.worldteanews.com/issues-trends/deep-dive-repurposing-tea-leaves-tea-waste>, 4.08.2021, dostęp: 15.12.2024.
64. Zużyte liście herbaty i odpady herbaciane: Ponowne wykorzystanie, <https://itsmorethantea.wordpress.com/2021/01/24/used-tea-leaves-and-tea-waste-repurposed/>, dostęp: 15.12.2024.
65. Ebrahimian, F.; Denayer, J. F.; Karimi, K. Potato peel waste biorefinery for the sustainable production of biofuels, bioplastics, and biosorbents. *Bioresource technology* 2022, 360, 127609.
66. Barampouti, E.M. Christofi, A.; Malamis, D.; Mai, S. A sustainable approach to valorize potato peel waste towards biofuel production. *Biomass Conversion and Biorefinery* 2021, 1–12.
67. Putra, N. R.; Rizkiyah, D. N.; Abdul Aziz, A. H.; Che Yunus, M. A.; Veza, I.; Harny, I.; Tirta, A. Waste to wealth of apple pomace valorization by past and current extraction processes: a review. *Sustainability* 2023, 15(1), 830.
68. Rebolledo-Leiva, R., Estévez, S., Hernández, D., Feijoo, G., Moreira, M. T., González-García, S. Apple Pomace Integrated Biorefinery for Biofuels Production: A Techno-Economic and Environmental Sustainability Analysis. *Resources* 2024, 13(11), 156.
69. Kolanowski, W. Perspective of Using Apple Processing Waste for the Production of Edible Oil with Health-Promoting Properties. *Applied Sciences* 2024, 14(7), 2932.

70. Adekanbi, M. L.; Olugasa, T. T. Utilizing cashew nut shell liquid for the sustainable production of biodiesel: A comprehensive review. *Cleaner Chemical Engineering* 2022, 4, 100085.
71. Biscoff, R. K.; Enweremadu, C. C. Cashew nutshell liquid: A potential inedible source of biodiesel for heavy duty vehicles in sub-Saharan Africa. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects* 2023, 45(1), 905-923.
72. Kucharczak, K.; Stepień, W.; Gworek, B. Kompostowanie odpadów komunalnych jako metoda odzysku substancji organicznej. *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych* 2010, (42).
73. Marszałek, M.; Banach, M.; Kowalski, Z. Utylizacja gnojowicy na drodze fermentacji metanowej i tlenowej – produkcja biogazu i kompostu. *Chemia–Czasopismo Techniczne* 2011 (10), 143-158.
74. Jamrozik, A.; Cieplnych, I. M. Paliwa gazowe – wytwarzane z odpadów i biomasy, jako doskonały długoterminowy magazyn. *Wyższa Szkoła Bezpieczeństwa z siedzibą w Poznaniu Przegląd naukowo-Metodyczny „Edukacja dla bezpieczeństwa”* 2014, 7 3(24) 640-648.
75. Werle, S. Termiczne przetwarzanie biomasy odpadowej jako element gospodarki obiegu zamkniętego. Gliwice, Poland: Wydawnictwo Politechniki Śląskiej 2021.
76. Łabętowicz, J.; Stępień, W.; Kobiś, M. Innowacyjne technologie przetwarzania odpadów na nawozy agroekologicznej użyteczności. *Inżynieria Ekologiczna* 2019, 20(1), 13-23.
77. Xiang, Z.; Tang, N.; Jin, X.; Gao, W. Fabrications and applications of hemicellulose-based bio-adsorbents. *Carbohydrate Polymers* 2022, 278, 118945.
78. Choma, J.; Kloske, M.; Dziura, A.; Stachurska, K.; Jaroniec, M. Otrzymywanie i badanie właściwości adsorpcyjnych mikroporowatych kul węglowych. *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 2016, 19 (2), 169-182.
79. Luo L.; Chen T.; Li Z.; Zhang Z.; Zhao W.; Fan M. Heteroatom self-doped activated biocarbons from fir bark and their excellent performance for carbon dioxide adsorption. *Journal of CO₂ Utilization* 2018, 25, 89-98.
80. Nguyen, N. T. H.; Nguyen, T. T. T.; Nguyen, D. T. C.; Van Tran, T. A comprehensive review on the production of durian fruit waste-derived bioadsorbents for water treatment. *Chemosphere* 2024, 363, 142801.
81. Lorestani, B.; Cheraghi, M.; Merrikhpour, H. Effects of Citrus Peel Amendment on the Mobility of Heavy Metals in Contaminated Soil. *Annual Research & Review in Biology* 2014, 5(6), 490-500.
82. Basu, P. *Biomass Gasification and Pyrolysis*, Academic Press, 2010.
83. Yu, H.; Zhang, Z.; Li, Z.; Chen, D. Characteristics of tar formation during cellulose, hemicellulose and lignin gasification, *Fuel* 2014, 118, 250–256.
84. Onay, O.; Kockar, O. M. Slow, fast and flash pyrolysis of rapeseed. *Renewable Energy* 2003, 28, 2417– 2433.
85. Jain, A.; Balasubramanian, R.; Srinivasan, M. P. Hydrothermal conversion of biomass waste to activated carbon with high porosity: A review. *Chemical Engineering Journal* 2016, 283, 789– 805.

86. Román, S.; Valente Nabais, J. M.; Ledesma, B.; González, J. F.; Laginhas, C.; Titirici, M. M. Production of low - cost adsorbents with tunable surface chemistry by conjunction of hydrothermal carbonization and activation processes. *Microporous and Mesoporous Materials* 2013, 165, 127–133.
87. Reza, M. T.; Lynam, J. G.; Vasquez, V. R.; Coronella, C. J. Pelletization of biochar from hydrothermally carbonized wood. *Environmental Progress & Sustainable Energy* 2012, 31, 225–234.
88. Álvarez Merino, M. A.; Carrasco Marín, F.; Maldonado Hódar, F. J. Desarrollo y aplicaciones de materiales avanzados de carbón; Universidad Internacional de Andalucía, 2014.
89. Yang, I.; Jung, M.; Kim, M. S.; Choi, D., & Jung, J. C. Physical and chemical activation mechanisms of carbon materials based on the microdomain model. *Journal of Materials Chemistry A* 2021, 9(15), 9815-9825.
90. González-García, P. Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2018, 82, 1393–1414.
91. Marsh, H.; Rodríguez-Reinoso F. Activation Processes (Chemical), in: *Act. Carbon* 2006, 322–365.
92. Lillo-Ródenas, M.A.; Cazorla-Amorós, D.; Linares-Solano, A. Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH: An insight into the chemical activation mechanism, *Carbon N. Y.* 2003, 41, 267–275.
93. Querejeta, N.; Gil, M.V.; Rubiera, F.; Pevida, C. Sustainable coffee-based CO₂ adsorbents: Toward a greener production via hydrothermal carbonization. *Greenhouse Gases: Science and Technology* 2018, 8, 309–323.
94. Kim, M.J.; Choi, S.W.; Kim, H.; Mun, S.; Lee, K.B. Simple synthesis of spent coffee ground-based microporous carbons using K₂CO₃ as an activation agent and their application to CO₂ capture. *Chemical Engineering Journal* 2020, 397, 125404.
95. Plaza, M.G.; González-Vázquez, M.P.; Pevida, C.; Pis, J.J.; Rubiera, F. Valorisation of spent coffee grounds as CO₂ adsorbents for postcombustion capture applications. *Appl. Energy* 2012, 99, 272–279.
96. Travis, W.; Srinivas, G.; Zhengxiao, G. Superior CO₂ adsorption from waste coffee ground derived carbons. *RSC Advances* 2015, 5, 29558–29562.
97. Vargas, D.P.; Silvestre-Albero, J.; Giraldo, L.; Moreno-Piraján, J.C. CO₂ adsorption on binderless activated carbon monoliths. *Adsorption* 2011, 17, 497–504.
98. Chen, J.; Yang, J.; Hu, X.; Li, Z.; Shen, S.; Radosz, M.; Fan, M. Enhanced CO₂ capture capacity of nitrogen-doped biomass-derived porous carbons. *ACS Sustainable Chemical Engineering* 2016, 4, 1439–1445.
99. Yue, L.; Xia, Q.; Wang, L.; Wang, L.; DeCosta, H.; Yang, J.; Hu, X. CO₂ adsorption at nitrogen-doped carbons prepared by K₂CO₃ activation of urea-modified coconut shell. *J. Colloid Interface Science* 2018, 511, 259–267.
100. Ello, A.S.; Souza, L.K.C.; Trokorey, A.; Jaroniec, M. Coconut shell-based microporous carbons for CO₂ capture. *Microporous Mesoporous Materials* 2013, 180, 280–283.

101. Vargas, D.P.; Giraldo, A.E.; Moreno-Piraján, J.C. Chemical modification of activated carbon monoliths for CO₂ adsorption. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 2013, 114, 1039–1047.
102. Giraldo, L.; Vargas, D.P.; Moreno-Piraján, J.C. Study of CO₂ adsorption on chemically modified activated carbon with nitric acid and ammonium aqueous. *Frontiers in Chemistry* 2020, 8, 543452.
103. Sergio, A.; Giraldo, L.; Moreno-Piraján, J. C Adsorption of CO₂ on activated carbons prepared by chemical activation with cupric nitrate. *Journal of the American Society Omega* 2020, 5, 10423–10432.
104. He, S.; Chen, G.; Xiao, H.; Shi, G.; Ruan, C.; Ma, Y.; Dai, H.; Yuan, B.; Chen, X.; Yang, X. Facile preparation of N-doped activated carbon produced from rice husk for CO₂ capture. *Journal of Colloid and Interface Science* 2021, 582, 90–101.
105. Li, D.; Ma, T.; Zhang, R.; Tian, Y.; Qiao, Y. Preparation of porous carbons with high low-pressure CO₂ uptake by KOH activation of rice husk char. *Fuel* 2015, 139, 68–70.
106. Boonpoke, A.; Chiarakorn, S.; Towprayoon, S.; Chidthaisong, A.; Laosiripojana, N. Synthesis of activated carbon and MCM-41 from bagasse and rice husk and their carbon dioxide adsorption capacity. *Journal of Sustainable Energy & Environment* 2011, 2, 77–81.
107. Ogungbenro, A.E.; Quang, D.V.; Al-Ali, K.; Abu-Zahra, M.R.M. Activated carbon from date seeds for CO₂ capture applications. *Energy Procedia* 2017, 114, 2313–2321.
108. Ogungbenro, A.E.; Quang, D.V.; Al-Ali, K.A.; Vega, L.F.; Abu-Zahra, M.R.M. Physical synthesis and characterization of activated carbon from date seeds for CO₂ capture. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2018, 6, 4245–4252.
109. Alazmi, A.; Nicolae, S.A.; Modugno, P.; Hasanov, B.E.; Titirici, M.M.; Costa, P.M.F.J. Activated Carbon from Palm Date Seeds for CO₂ Capture. *International Journal of Environmental Research Public Health* 2021, 18, 12142.
110. Abuelnoor, N.; Al Hajaj, A.; Khalell, M.; Vega, L.F.; Zahra, M.A. Single step synthesis and characterization of activated carbon from date seeds for CO₂ capture. In *Proceedings of the 15th Greenhouse Gas Control Technologies Conference, Virtual, 15–18 March 2021*.
111. Ouzzine, M.; Serafin, J.; Srenscek-Nazzal, J. Single step preparation of activated biocarbons derived from pomegranate peels and their CO₂ adsorption performance. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2021, 160, 105338.
112. Serafin, J.; Narkiewicz, U.; Morawski, A.W.; Wróbel, R.J.; Michalkiewicz, B. Highly microporous activated carbons from biomass for CO₂ capture and effective micropores at different conditions. *Journal of CO₂ Utilization* 2017, 18, 73–79.
113. Panwar, N.L.; Kothari, R.; Tyagi, V.V. Thermo chemical conversion of biomass–Eco friendly energy routes. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2012, 16, 1801–1816.
114. Erto, A.; Tsyntsarski, B.; Balsamo, M.; Budinova T.; Lancia A.; Petrova B.; Petrov, N. Synthesis of Activated Carbons by Thermal Treatments of Agricultural Wastes for CO₂ Capture from Flue Gas. *Combustion Science and Technology* 2016, 188, 581–593.
115. Friedlingstein, P. et al. Global Carbon Budget 2020, *Earth System Science Data* 2020, 12, 3269– 3340, <https://doi.org/10.5194/essd-12-3269-2020>.
116. Konferencja ONZ w sprawie zmian klimatycznych, Paryż 2015, <https://www.un.org/sustainabledevelopment/cop21/>, dostęp 09.07.2024.

117. Chiny zamierzają osiągnąć neutralność klimatyczną w 2060 roku, Cire.pl <https://www.cire.pl/artykuly/serwis-informacyjny-cire-24/175507-chiny-zamierzaja-osiagnac-neutralnosc-klimatyczna-w-2060-roku>, dostęp 09.07.2024.
118. Mallapaty, S. How China could be carbon neutral by mid-century. *Nature* 2020, 586, 482–483.
119. The United States' Nationally Determined Contribution: Reducing Greenhouse Gases in the United States: A 2030 Emissions Target, Washington, DC, 2021. Available online: <https://www4.unfccc.int/sites/ndcstaging/PublishedDocuments/>, dostęp 5.05.2022.
120. Carbis Bay G7 Summit Communique, 2021. Available online: <https://www.whitehouse.gov/briefing-room/statementsreleases/2021/06/13/carbis-bay-g7-summit-communique/>, dostęp 21.04.2022.
121. Jafari, M.; Botterud, A.; Sakti, A. Decarbonizing power systems: A critical review of the role of energy storage. *Renew. Sustain Energy Rev.* 2022, 158, 112077.
122. Chowdhury, A. Explained: India's Environmental Issues Behind COP 26 Commitments. <https://news.abplive.com/blog/explained-india-s-environmental-issues-behind-cop-26-commitments-1504155>, dostęp 5.06.2022.
123. Crippa, M.; Guizzardi, D.; Pagani, F.; Banja, M.; Muntean, M.; Schaaf E.; Becker, W.; Monforti-Ferrario, F.; Quadrelli, R.; Riskez Martin, A.; Taghavi-Moharamli, P.; Köykkä, J.; Grassi, G.; Rossi, S.; Brandao De Melo, J.; Oom, D.; Branco, A.; San-Miguel, J.; Vignati, E. GHG emissions of all world countries, Publications Office of the European Union, Luxembourg, 2023, JRC134504.. https://edgar.jrc.ec.europa.eu/report_2023#data_download, dostęp 4.07.2024.
124. Transport morski: podejście strategiczne <https://www.europarl.europa.eu/factsheets/pl/sheet/124/transport-morski-podejscie-strategiczne>, dostęp 09.07.2024.
125. Uibu, M.; Siirde, A.; Järvik, O.; Trikkel, A.; Yörük, C.R.; Nurk, G.; Kirsimäe, K.; Hazak, A.; Konist, A. ClimMIT-Climate change mitigation with CCS and CCU technologies. In *Proceedings of the 15th Greenhouse Gas Control Technologies Conference*, Abu Dhabi, United Arab Emirates, 15–18 March 2021.
126. Knoope, M.M.; Ramírez, A.; Faaij, A.P.C. A state-of-the-art review of techno-economic models predicting the costs of CO₂ pipeline transport. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2013, 16, 241–270.
127. Hellevang, H.; Aapaard, P. Can the long-term potential for carbonatization and safe long-term CO₂ storage in sedimentary formations be predicted? *Applied Geochemistry* 2013, 39, 108–118.
128. Williams, J.D.O.; Jin, M.; Bentham, M.; Pickup, G.E.; Hannis, S.D.; Mackay, E.J. Modelling carbon dioxide storage within closed structures in the UK Bunter Sandstone Formation. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2013, 18, 38–50.
129. Majchrzak-Kuceba, I. Redukcja śladu węglowego w technologiach utylizacji CO₂. *Rynek Energii* 2019, 3, 23–29.
130. Demusiak, G. Otrzymywanie paliwa wodorowego metodą reformowania gazu ziemnego dla ogniw paliwowych małej mocy. *Nafta Gaz* 2012, 10, 661–673.
131. Kotowicz, J.; Janusz, K. Sposoby redukcji emisji CO₂ z procesów energetycznych. *Rynek Energii* 2007, 1 (68), 10–18.

132. Freund, H.; Bauer, J.; Zeiser, T.; Emig, G. Detailed simulation of transport processes in fixed beds. *Industrial Engineering Chemistry Research* 2005, 44, 6423-6434.
133. Herzog, H.; Meldon, J.; Hatton, A. Advanced post combustion CO₂ capture. Prepared for the Clean Air Task Force under a grant from the Doris Duke Foundation 2009, https://sequestration.mit.edu/pdf/Advanced_Post_Combustion_CO2_Capture.pdf, dostęp 14.05.2023.
134. Bochon, K.; Chmielniak, T. J. Analiza energetyczna instalacji wychwytu CO₂ z uwzględnieniem pracy przy zmiennym obciążeniu. *Rynek Energii* 2014, 1, 96-103.
135. Sołtysik, M.; Majchrzak-Kucęba I. Bioadsorbenty do wychwytu ditlenku węgla, W *Innowacyjna zielona gospodarka cz.1., Gospodarka o obiegu zamkniętym w systemach przemysłowych – możliwości praktycznego zastosowania*, Paweł Zawartka (red.), Główny Instytut Górnictwa, Monografia, Wyd. I, Katowice 2021, 16-35.
136. Chmielniak, T.; Belch, K. Usuwanie dwutlenku węgla ze spalin energetycznych drogą absorpcji chemicznej z zastosowaniem monoetanolaminy. *Prace Naukowe Politechniki Warszawskiej. Konferencje* 2007, 1 (25), 115-125.
137. Tatarczuk, A.; Ściążko, M.; Stec, M.; Tokarski, S. Zastosowanie absorpcji aminowej do usuwania CO₂ ze spalin w skali przemysłowej. *Chemik* 2013, 6 7(5), 407-414.
138. Pohorecki, R.; Mołga, E.; Moniuk, W. Nieizotermiczna absorpcja z równoczesną reakcją chemiczną. *Inżynieria Chemiczna i Procesowa* 2004, 25(3), 1533-1538.
139. Wójcik, K.; Chmielniak, T. Wychwyt i transport CO₂ ze spalin efekty energetyczne i analiza ekonomiczna. *Rynek Energii* 2010, 6, 51 55.
140. Kuropka, J. Możliwości ograniczenia emisji ditlenku węgla ze spalin energetycznych. W: A. Musialik-Piotrowska, J. D. Rutkowski (red.), *Ochrona powietrza atmosferycznego. Wybrane zagadnienia*. Wrocław 2012, PZITS.
141. Mazurkiewicz, M.; Uliasz-Bocheńczyk, A.; Mokrzycki, E.; Piotrowski, Z.; Pomykała, R. Metody separacji i wychwytywania CO₂. *Polityka energetyczna* 2005, 8(spec.), 527-538.
142. D'Alessandro, D. M.; Smit, B.; Long, J. R. Carbon dioxide capture: prospects for new materials. *Angewandte Chemie International Edition* 2010, 49(35), 6058-6082.
143. Chowdhury, P.; Bikkina, C.; Gumma, S. Gas adsorption properties of the chromium-based metal organic framework MIL-101. *The Journal of Physical Chemistry C* 2009, 113(16), 6616-6621.
144. Saha, D.; Kienbaum, M. J. Role of oxygen, nitrogen and sulfur functionalities on the surface of nanoporous carbons in CO₂ adsorption: a critical review. *Microporous and Mesoporous Materials* 2019, 287, 29-55.
145. Korpyś, M.; Wójcik, J.; Synowiec, P. M. Metody usuwania siarkowodoru i ditlenku węgla z gazu ziemnego i łupkowego. *Chemik* 2014, 68(3), 211-215.
146. Bansal, R.Ch.; Goyal, M.; *Adsorpcja na węglu aktywnym*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 2009.
147. Chaffee, A. L.; Knowles, G. P.; Liang, Z.; Zhang, J.; Xiao, P.; Webley, P. A. CO₂ capture by adsorption: materials and process development. *International journal of greenhouse gas control* 2007, 1(1), 11-18.
148. Chou, C. T.; Chen, C. Y. Carbon dioxide recovery by vacuum swing adsorption. *Separation and Purification Technology* 2004, 39(1-2), 51-65.

149. Dasgupta, S.; Biswas, N.; Gode, N. G.; Divekar, S.; Nanoti, A.; Goswami, A. N. CO₂ recovery from mixtures with nitrogen in a vacuum swing adsorber using metal organic framework adsorbent: A comparative study. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2012, 7, 225-229.
150. Delgado, J. M. P. Q.; Lima, A. G. B.; Silva, M. V. (Eds.). *Numerical analysis of heat and mass transfer in porous media*, Springer, Berlin 2012, 27.
151. Haghpanah, R.; Nilam, R.; Rajendran, A.; Farooq, S.; Karimi, I. A. Cycle synthesis and optimization of a VSA process for postcombustion CO₂ capture. *AIChE Journal* 2013, 59(12), 4735-4748.
152. Huang, Q.; Eić, M. Commercial adsorbents as benchmark materials for separation of carbon dioxide and nitrogen by vacuum swing adsorption process. *Separation and Purification Technology* 2013, 103, 203-215.
153. Shen, C.; Liu, Z.; Li, P.; Yu, J. Two-stage VPSA process for CO₂ capture from flue gas using activated carbon beads. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2012, 51(13), 5011-5021.
154. Liu, Z.; Wang, L.; Kong, X.; Li, P.; Yu, J.; Rodrigues, A. E. Onsite CO₂ capture from flue gas by an adsorption process in a coal-fired power plant. *Industrial & engineering chemistry research*, 2012, 51(21), 7355-7363.
155. Liu, Z.; Grande, C. A.; Li, P.; Yu, J.; Rodrigues, A. E. Multi-bed vacuum pressure swing adsorption for carbon dioxide capture from flue gas. *Separation and Purification Technology* 2011, 81(3), 307-317.
156. Lee, J. R.; Park, I. S. Numerical analysis for Prandtl number dependency on natural convection in an enclosure having a vertical thermal gradient with a square insulator inside. *Nuclear engineering and technology* 2012, 44(3), 283-296.
157. Wawrzyńczak, D.; Majchrzak-Kućęba, I.; Nowak, W. Możliwości zastosowania metody adsorpcyjnej do usuwania CO₂ ze spalin kotłowych. *Zeszyty Naukowe Politechniki Rzeszowskiej. Mechanika* 2014, (86 [290], nr 2), 285-293.
158. Wawrzyńczak, D.; Majchrzak-Kućęba, I.; Nowak, W.; Srokosz, K.; Kozak, M. Wychwyt CO₂ metodą adsorpcyjną – doświadczenia z pilotowej instalacji DR-VPSA. *Spalanie tlenowe dla kotłów pyłowych i fluidalnych zintegrowanych z wychwytem CO₂. Doświadczenia z instalacji pilotowych i perspektywy dla instalacji demonstracyjnych* 2015, 184-195.
159. Wawrzyńczak, D.; Bukalak, D.; Majchrzak-Kućęba, I.; Nowak, W. Effect of desorption pressure on CO₂ separation from combustion gas by means of zeolite 13X and activated carbon. *Polish Journal of Environmental Studies* 2014, 23(4), 1437-1440.
160. Wawrzyńczak, D.; Bieniek, J.; Srokosz, K.; Majchrzak-Kućęba, I.; Nowak, W. Efektywność metody adsorpcyjnej w separacji CO₂. *Energetyka ciepła i zawodowa* 2014.
161. Nowak, W.; Majchrzak-Kućęba, I.; Wawrzyńczak, D.; Bieniek, J.; Srokosz, K.; Błęszyński, L.; Zajączkowska, J. Adsorpcyjne usuwanie CO₂ ze spalin kotłowych. *Energetyka* 2014, 1, 15-19.
162. Wang, L.; Yang, Y.; Shen, W.; Kong, X.; Li, P.; Yu, J.; Rodrigues, A. E. Experimental evaluation of adsorption technology for CO₂ capture from flue gas in an existing coal-fired power plant. *Chemical Engineering Science* 2013, 101, 615-619.

163. Majchrzak-Kućęba, I.: Mikroporowate – mezoporowate materiały z popiołów lotnych, Częstochowa 2011.
164. Majchrzak-Kućęba, I.; Wawrzyńczak, D.; Ściubidło, A. Experimental investigation into CO₂ capture from the cement plant by VPSA technology using zeolite 13X and activated carbon. *Journal of CO₂ Utilization* 2022, 61, 102027.
165. Majchrzak-Kućęba I. High-efficiency adsorption technology based on advanced CO₂ sorbents for near-zero emission from energy and other industrial plants., Częstochowa University of Technology, Częstochowa 2016.
166. Yang, R. T. Adsorbents: fundamentals and applications. John Wiley & Sons 2003.
167. Lai, J. Y.; Ngu, L. H.; Hashim, S. S. A review of CO₂ adsorbents performance for different carbon capture technology processes conditions. *Greenhouse Gases: Science and Technology* 2021, 11(5), 1076-1117.
168. Olivares-Marín, M.; Maroto-Valer, M. M. Development of adsorbents for CO₂ capture from waste materials: a review. *Greenhouse Gases: Science and Technology* 2012, 2(1), 20-35.
169. Boer, D. G.; Langerak, J.; Pescarmona, P. P. Zeolites as selective adsorbents for CO₂ separation. *ACS Applied Energy Materials* 2023, 6(5), 2634-2656.
170. Sanz-Pérez, E. S.; Dantas, T. C. M.; Arencibia, A.; Calleja, G.; Guedes, A. P. M. A.; Araujo, A. S.; Sanz, R. Reuse and recycling of amine-functionalized silica materials for CO₂ adsorption. *Chemical Engineering Journal* 2017, 308, 1021-1033.
171. Sumer, Z.; Keskin, S. Ranking of MOF adsorbents for CO₂ separations: a molecular simulation study. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2016, 55(39), 10404-10419.
172. Xu, Y.; Yang, Z.; Zhang, G.; Zhao, P. Excellent CO₂ adsorption performance of nitrogen-doped waste biocarbon prepared with different activators. *Journal of Cleaner Production* 2020, 264, 121645.
173. Varghese, A. M.; Karanikolos, G. N. CO₂ capture adsorbents functionalized by amine-bearing polymers: A review. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2020, 96, 103005.
174. Qaroush, A. K.; Ala'a, F. E.; Assaf, K. I.; Feda'a, M. Green biobased sorbents for CO₂ capture. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* 2024, 47, 100903.
175. Vakili, M.; Cagnetta, G.; Deng, S.; Wang, W.; Gholami, Z.; Gholami, F.; Blaney, L. Regeneration of exhausted adsorbents after PFAS adsorption: A critical review. *Journal of Hazardous Materials* 2024, 134429.
176. Fetting, C. The European Green Deal. Communication from the Commission to the European Parliament, the European Council, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions. Brussel 2020.
177. Nowicki, P.; Pietrzak, R. Węgle aktywne wzbogacone w azot-otrzymywanie, właściwości i potencjalne zastosowania. *Adsorbenty i katalizatory* 2012, 7, 129-144.
178. PN-EN ISO 16948:2015-07, Oznaczanie całkowitej zawartości węgla, wodoru i azotu w biopaliwach stałych.
179. Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A.V.; Olivier, J.P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K.S.W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation

- of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), Pure Applied of Chemistry 2015, 87, 1051–1069.
180. Baran, P.; Jodłowski, G. S.; Wójcik, M.; Zarębska, K. Zastosowanie modelu MSW do opisu sorpcji gazów kopalnianych na wybranej próbce węgla z Rybnickiego Okręgu Węglowego. *Przegląd Górniczy* 2015, 71(2), 10-19.
181. Orzechowska-Zięba, A.; Sobala, J.; Baran, P. Usuwanie barwnika z roztworu wodnego za pomocą produktu pirolizy skórki pomarańczy. *Współczesne problemy ochrony środowiska i energetyki* 2021, 2020, 155.
182. Gil, M. V.; Riaz, J.; Álvarez, L.; Pevida, C.; Rubiera, F. Biomass devolatilization at high temperature under N₂ and CO₂: Char morphology and reactivity. *Energy* 2015, 91, 655-662.
183. Ukanwa, K. S.; Patchigolla, K.; Sakrabani, R.; Anthony, E.; Mandavgane, S. A review of chemicals to produce activated carbon from agricultural waste biomass. *Sustainability* 2019, 11(22), 6204.
184. Wang, Z.; Zhang, X.; Liu, X.; Lv, M.; Yang, K.; Meng, J. Co-gelation synthesis of porous graphitic carbons with high surface area and their applications. *Carbon* 2011, 49:1.
185. Mallesh, J.; Anbarasan, P. M.; Kumar, K.; Upendar, P.; Chandrashekar, B. V. S. K. ; Rao, N. Lin-gaiah, Synthesis, characterization of carbon adsorbents derived from waste biomass and its application to CO₂ capture. *Appl. Surf. Science* 2020, 530, 147226.
186. Yousaf, Balal, Systematic investigation on combustion characteristics and emission-reduction mechanism of potentially toxic elements in biomass-and biochar-coal co-combustion systems. *Applied Energy* 2017, 208, 142-157.
187. Xu, Y.; Chen, B. Investigation of thermodynamic parameters in the pyrolysis conversion of biomass and manure to biochars using thermogravimetric analysis. *Bioresource Technology* 2013, 146, 485–493.

SPIS RYSUNKÓW

Rysunek 1. Odpady komunalne wytworzone w krajach UE w kg na 1 mieszkańca w 2022 r. * kraje spoza Unii [34].....	12
Rysunek 2. Skład chemiczny bioodpadów.....	18
Rysunek 3. Schemat przedstawiający produkcję bioadsorbentu z bioodpadu.....	20
Rysunek 4. Wartości wielkości powierzchni właściwych dla bioadsorbentów [89-109].....	24
Rysunek 5. Objętość porów różnego typu bioadsorbentów [89-109].....	25
Rysunek 6. Najwięksi emitenci CO ₂ na świecie w 2023 roku wraz z uwzględnieniem średniej światowej i Polskiej wartości emisji [117].....	28
Rysunek 7. Metody wychwytu CO ₂ po procesie spalania.....	32
Rysunek 8. Przekrój analizatora termogravimetrycznego TGA/SDTA 851°.....	44
Rysunek 9. Schemat stanowiska TGA-Vacuum.....	45
Rysunek 10. Analizator grawimetryczny Hiden –schemat doprowadzania i odprowadzania gazu.....	46
Rysunek 11. Schemat procedur badawczych.....	49
Rysunek 12. Bioodpady wybrane do przygotowania bioadsorbentów: (a) fusy mocno palonej kawy, (b) fusy zwykłej palonej kawy, (c) obierki ziemniaków, (d) fusy herbaty, (e) zielone łupiny orzecha włoskiego oraz skorupy orzecha włoskiego, (f) fusy zielonej kawy [34].....	51
Rysunek 13. Schemat otrzymywania bioadsorbentów z bioodpadów.....	52
Rysunek 14. Procedura otrzymywania bioadsorbentów.....	53
Rysunek 15. Spektrometr podczerwieni Nicolet is10, ThermoScientific.....	54
Rysunek 16. Test programowanej temperaturowo adsorpcji.....	56
Rysunek 17. Test symulowanego procesu VPSA.....	57
Rysunek 18 a i b. TG i DTG dla próbek otrzymanych z fusów kawy mocno palonej.....	62
Rysunek 19 a i b. TG i DTG dla próbek otrzymanych z fusów zwykłej palonej kawy.....	63
Rysunek 20 a i b. TG i DTG dla próbek otrzymanych z obierek ziemniaka.....	65
Rysunek 21 a i b. TG i DTG dla próbek otrzymanych z fusów herbaty.....	67
Rysunek 22 a i b. TG i DTG dla próbek otrzymanych z zielonych łupin orzecha włoskiego.....	68
Rysunek 23 a i b. TG i DTG dla próbek otrzymanych z skorup orzecha włoskiego.....	70
Rysunek 24 a i b. TG i DTG dla próbek otrzymanych z fusów zielonej kawy.....	71
Rysunek 25a-c. Obrazy SEM (a) HRoCG, (b) CHRoCG, (c) AHRoCG.....	74
Rysunek 26a-c. Obrazy SEM (a) ReCG, (b) CReCG, (c) AReCG.....	75
Rysunek 27a-c. Obrazy SEM (a) PP, (b) CPP, (c) APP.....	77
Rysunek 28a-c. Obrazy SEM (a) TR, (b) CTR, (c) ATR.....	79
Rysunek 29a-c. Obrazy SEM (a) WGS, (b) CWGS, (c) AWGS.....	80
Rysunek 30a-c. Obrazy SEM (a) WS, (b) CWS, (c) AWS.....	82
Rysunek 31a-c. Obrazy SEM (a) GCG, (b) CGCG, (c) AGCG.....	83
Rysunek 32. Powierzchnia właściwa bioodpadów, biowęgla i bioadsorbentów.....	86
Rysunek 33. Izotermy adsorpcji N ₂ w temperaturze -196°C dla próbek bioodpadu (HRoCG), biowęgla (CHRoCG) i bioadsorbentu (AHRoCG) z fusów mocno palonej kawy.....	87
Rysunek 34. Izotermy adsorpcji N ₂ w temperaturze -196°C dla próbek bioodpadu (RReCG), biowęgla (CRReCG) i bioadsorbentu (ARReCG) z fusów zwykłej kawy.....	87

Rysunek 35a i b. Izotermy adsorpcji N ₂ w temperaturze -196°C dla próbek bioodpadu (PP), biowęgla (CPP) i bioadsorbentu (APP) z obierek ziemniaków.....	88
Rysunek 36a i b. Izotermy adsorpcji N ₂ w temperaturze -196°C dla próbek bioodpadu (TR), biowęgla (CTR) i bioadsorbentu (ATR) z fusów herbaty.....	89
Rysunek 37a i b. Izotermy adsorpcji N ₂ w temperaturze -196°C dla próbek bioodpadu (WGS), biowęgla (CWGS) i bioadsorbentu (AWGS) z zielonych łupin orzecha włoskiego.....	89
Rysunek 38a i b. Izotermy adsorpcji N ₂ w temperaturze -196°C dla próbek bioodpadu (WS), biowęgla (CWS) i bioadsorbentu (AWS) z skorup orzecha włoskiego.....	90
Rysunek 39a i b. Izotermy adsorpcji N ₂ w temperaturze -196°C dla próbek bioodpadu (GCG), biowęgla (GCG) i bioadsorbentu (ACG) z fusów zielonej kawy.....	91
Rysunek 40 a i b. Rozkład objętości porów według ich średnicy bioodpadu (HROCG), biowęgla (CHROCG) i bioadsorbentu(AHROCG) z fusów mocno palonej kawy.....	92
Rysunek 41 a i b. Rozkład wielkości porów bioodpadu (RReCG), biowęgla (CRReCG) z fusów zwykłej kawy.....	93
Rysunek 42a i b. Rozkład wielkości porów bioodpadu (PP), biowęgla (CPP) i bioadsorbentu (APP) z obierek ziemniaka.....	94
Rysunek 43 a i b. Rozkład wielkości porów bioodpadu (TR), biowęgla (CTR) i bioadsorbentu (ATR) z fusów herbaty.....	94
Rysunek 44a i b. Rozkład wielkości porów bioodpadu (WGS), biowęgla (CWGS) i bioadsorbentu z zielonych łupin orzecha włoskiego.....	94
Rysunek 45 a i b. Rozkład wielkości porów bioodpadu (WS), biowęgla (CWS) i bioadsorbentu z skorup orzecha włoskiego.....	95
Rysunek 46 a i b. Rozkład wielkości porów biowęgla (GCG), biowęgla (CGCG) i bioadsorbentu z fusów zielonej herbaty (AGCG).....	95
Rysunek 47. Widma XRD bioodpadu (HROCG), biowęgla (CHROCG) i bioadsorbentu (AHROCG) z fusów mocno palonej kawy.....	96
Rysunek 48. Widma XRD próbki bioodpadu (RReCG), biowęgla (CRReCG) i bioadsorbentu(AReCG) z fusów zwykłej kawy.....	97
Rysunek 49. Widma XRD próbki bioodpadu (PP), biowęgla (CPP) i bioadsorbentu(APP) z obierek ziemniaków.....	98
Rysunek 50. Widma XRD bioodpadu (TG), biowęgla (CTG) i bioadsorbentu (ATG) z fusów herbaty.....	99
Rysunek 51. Widma XRD bioodpadu (WGS), biowęgla (CWGS) i bioadsorbentu z zielonych łupin orzecha włoskiego.....	100
Rysunek 52. Widma XRD bioodpadu (WS), biowęgla (CWS) i bioadsorbentu z skorup orzecha włoskiego.....	101
Rysunek 53. Widma XRD bioodpadu(GCG), biowęgla (CGCG) i bioadsorbentu z fusów zielonej herbaty (AGCG).....	102
Rysunek 54. Widmo FT-IR bioodpadu (HROCG), biowęgla (CHROCG) i bioadsorbentu z fusów mocno palonej kawy (AHROCG).....	103
Rysunek 55. Widmo FT-IR bioodpadu (RReCG), biowęgla (CRReCG) i bioadsorbentu z fusów zwykłej kawy (ARReCG).....	104
Rysunek 56. Widmo FT-IR bioodpadu (PP), biowęgla (CPP) i bioadsorbentu z obierek ziemniaczanych (APP).....	105

Rysunek 57. Widmo FT-IR bioodpadu (TG), biowęgla (CTG) i bioadsorbentu z fusów herbaty (ATG).....	106
Rysunek 58. Widmo FT-IR bioodpadu (WGS), biowęgla (CWGS) i bioadsorbentu z zielonych łupin orzecha włoskiego (AWGS).....	107
Rysunek 59. Widmo FT-IR bioodpadu (WS), biowęgla (CWS) i bioadsorbentu z skorup orzecha włoskiego (AWS).....	108
Rysunek 60. Widmo FT-IR bioodpadu (GCG), biowęgla (CGCG) i bioadsorbentu z fusów zielonej kawy (AGCG).....	109
Rysunek 61. Profile adsorpcji CO ₂ na próbkach bioodpadu (HROCG), biowęgla (CHROCG) i bioadsorbentu z fusów mocno palonej kawy (AHRoCG).....	113
Rysunek 62. Profile adsorpcji CO ₂ na próbkach: (a)bioodpadu (RReCG), (b)biowęgla (CRReCG) i (c) bioadsorbentu (ARReCG) z fusów zwykłej kawy.....	114
Rysunek 63. Profile adsorpcji CO ₂ na próbkach: bioodpadu (PP), biowęgla (CPP) i bioadsorbentu (APP) z obierek ziemniaków.....	115
Rysunek 64. Profile adsorpcji CO ₂ na próbkach: bioodpadu (TG), biowęgla (CTG) i bioadsorbentu (ATG) z fusów herbaty.....	116
Rysunek 65. Profile adsorpcji CO ₂ na próbkach: bioodpadu (WGS), biowęgla (CWGS) i bioadsorbentu (AWGS) z zielonych łupin orzecha włoskiego.....	117
Rysunek 66. Profile adsorpcji CO ₂ na próbkach: bioodpadu (WS), biowęgla (CWS) i bioadsorbentu (AWS) ze skorup orzecha włoskiego.....	118
Rysunek 67. Profile adsorpcji CO ₂ na próbkach: bioodpadu (GCG), biowęgla (CGCG) i bioadsorbentu (AGCG) z fusów zielonej kawy.....	119
Rysunek 68. Profile adsorpcji CO ₂ na: (a) bioadsorbencie z fusów kawy mocno palonej (AHRoCG) oraz (b) bioadsorbencie z fusów zwykłej kawy (ARReCG) w zależności od ciśnienia cząstkowego ditlenku węgla w symulującej skład spalin mieszaninie gazowej.....	122
Rysunek 69. Profile adsorpcji CO ₂ dla bioadsorbentu z fusów kawy mocno palonej (AHRoCG) przy (a) 100% obj. CO ₂ i (b) 16% obj. CO ₂ w mieszaninie gazowej w zależności od temperatury procesu.....	125
Rysunek 70. Profile adsorpcji CO ₂ dla bioadsorbentu z fusów zwykłej kawy (ARReCG) przy (a) 100% obj. CO ₂ i (b) 16% obj. CO ₂ w mieszaninie gazowej w zależności od temperatury procesu.....	127
Rysunek 71. Widmo FTIR bioadsorbentu otrzymanego z fusów zwykłej kawy (ARReCG) po adsorpcji ditlenku węgla w temperaturze 75°C.....	128
Rysunek 72. Profile adsorpcji CO ₂ na komercyjnym węglu aktywnym (Organosorb 10-CO) przy (a) 100% obj. CO ₂ i (b) 16% obj. CO ₂ w mieszaninie gazowej w zależności od temperatury procesu (25, 50 i 75°C).....	130
Rysunek 73. Symulacja procesu VPSA na bioadsorbencie z fusów mocno palonej kawy (AHRoCG) w zależności od ciśnienia desorpcji.....	132
Rysunek 74. Symulacja procesu VPSA na bioadsorbencie z fusów zwykłej kawy (ARReCG) w zależności od ciśnienia desorpcji.....	133

Rysunek 75. Symulacja procesu VPSA na bioadsorbencie z obierek ziemniaków (APP) w zależności od ciśnienia desorpcji.....	134
Rysunek 76. Symulacja procesu VPSA na bioadsorbencie z fusów herbaty (ATG) w zależności od ciśnienia desorpcji.....	135
Rysunek 77. Symulacja procesu VPSA na bioadsorbencie z zielonych łupin orzecha włoskiego (AWGS) w zależności od ciśnienia desorpcji.....	136
Rysunek 78. Symulacja procesu VPSA na bioadsorbencie z skorup orzecha włoskiego (AWS) w zależności od ciśnienia desorpcji.....	137
Rysunek 79. Symulacja procesu VPSA na bioadsorbencie z fusów zielonej kawy (AGCG) w zależności od ciśnienia desorpcji.....	138
Rysunek 80. Izotermy adsorpcji CO ₂ , O ₂ , N ₂ na bioadsorbencie z fusów mocno palonej kawy (AHRoCG).....	139
Rysunek 81. Izotermy sorpcji/desorpcji par H ₂ O na bioadsorbencie z fusów mocno palonej kawy (AHRoCG).....	140

SPIS TABEL

Tabela 1. Dane dotyczące produkcji wybranych surowców i ilości generowanych bioodpadów powstających zarówno na etapie ich produkcji jak i podczas konsumpcji, na poziomie globalnym [43-55].....	14
Tabela 2. Główne technologie przetwarzania bioodpadów [72-76].....	16
Tabela 3. Porównanie warunków karbonizacji i aktywacji bioodpadów w efektywne bioadsorbenty.....	20
Tabela 4. Badania wychwytu CO ₂ metodą VPSA ze spalin na podstawie danych literaturowych [155-163].....	35
Tabela 5. Zalety i wady adsorbentów ditlenku węgla [169-173].....	37
Tabela 6. Porównanie zdolności adsorpcji CO ₂ dla wybranych bioadsorbentów.....	39
Tabela 7. Parametry analizatora termogravimetrycznego TGA/SDTA 851 ^e	46
Tabela 8. Parametry prowadzenia badań sorpcji/desorpcji.....	57
Tabela 9. Skład chemiczny bioodpadów.....	58
Tabela 10. Skład chemiczny biowęgla (bioodpady po procesie karbonizacji).....	59
Tabela 11. Skład chemiczny otrzymanych bioadsorbentów(biowęgle po procesie aktywacji chemicznej).....	59
Tabela 12. Procentowy uzysk bioadsorbentów w zależności od bioodpadu.....	72
Tabela 13. Parametry tekstury i powierzchni właściwej.....	84
Tabela 14. Właściwości struktury porowatej bioodpadów, biowęgla i bioadsorbentów.....	85
Tabela 15. Porównanie pojemności sorpcyjnej względem CO ₂ badanych bioodpadów i materiałów otrzymanych po ich modyfikacji: biowęgla i bioadsorbentów.....	120