

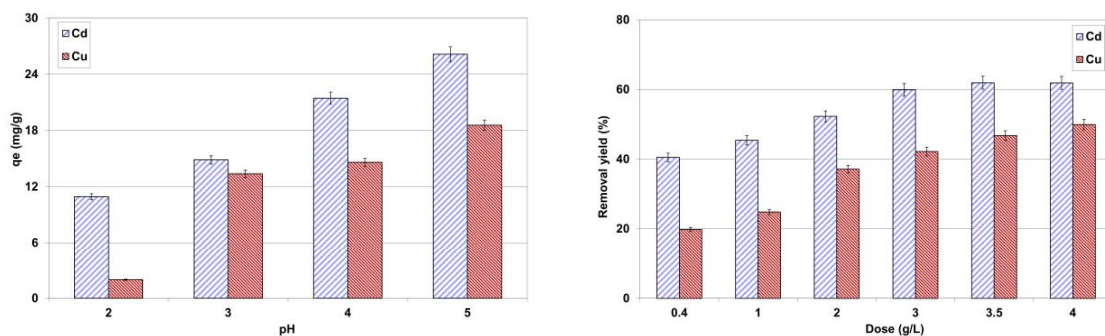
A lignit adszorbensként való alkalmazása – összefoglaló

A lignit (barnakőszén) nemcsak energiatermelésre alkalmas, hanem adszorbensként is felhasználható különböző szennyező anyagok megkötésére. Adszorpciós tulajdonságait porózus szerkezetének és felületi funkciók csoportjainak köszönheti. A nyers ligniten kívül leggyakrabban aktivált és felületmódosított formáját használják a továbbiakban részletezett szennyező komponensek eltávolítására gáz- és folyadékfázisból egyaránt.

1. Nehézfém-ionok eltávolítása

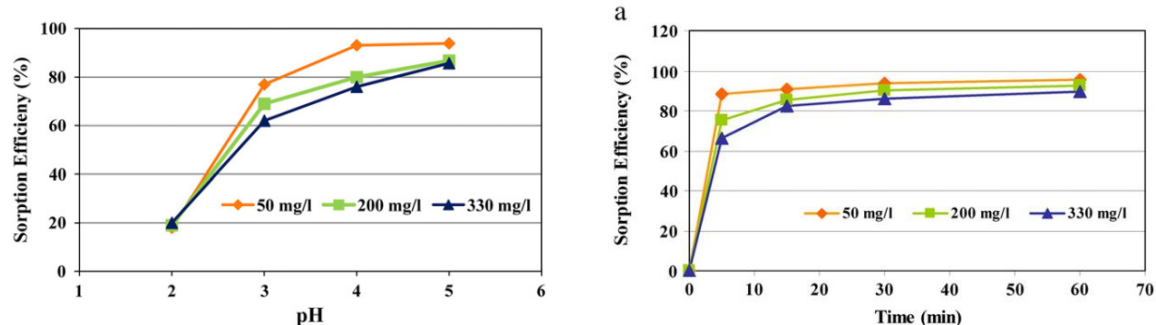
Számos tanulmány igazolja, hogy a nyers vagy módosított lignit hatékonyan távolítja el a vízből a nehézfémeket, például a réz (Cu^{2+}), kadmium (Cd^{2+}) vagy króm (Cr^{6+}) ionokat.

Jellali és munkatársai a Cd^{2+} - és Cu^{2+} -ionok eltávolítását vizsgálták vizes közegből nyers ligniten. Meghatározták az adszorbensen megkötött komponensek mennyiségét különböző szemcseméret, kontaktidő, pH és adszorbens mennyiség mellett. Cd^{2+} esetén max. 26,1 mg/g, Cu^{2+} esetén max. 18,6 mg/g megkötődést értek el 90 perc alatt finom szemcseméretű ($\leq 63 \mu m$) lignit alkalmazásával. [1]



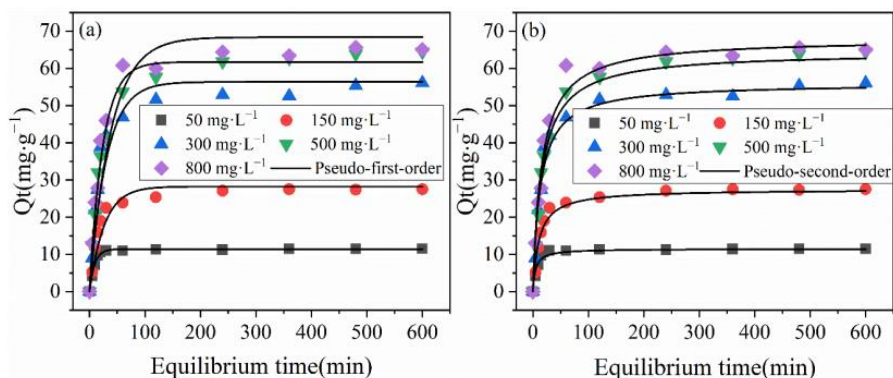
1. ábra: A pH és az adszorbens mennyiségének hatása a megkötött réz és kadmium ionok mennyiségére [1]

Milicević és munkatársai szerbiai lignitet vizsgáltak rézionok ivó- vagy ipari szennyvizekből történő megkötésére. A kísérletek szakaszos rendszerben, különböző kezdeti Cu^{2+} koncentráció, pH , kontaktidő és adszorbens mennyisége mellett végezték el. Megállapították, hogy $pH = 5$ mellett a lignit hatékony adszorbens rézionok eltávolítására, különösen alacsony koncentrációk esetén, ahol más eljárások nem gazdaságosak vagy technikailag bonyolultak. [2]



2. ábra: A pH és kezdeti koncentráció hatása az eltávolítás hatásfokára [2]

A lignit biológiailag is módosítható például *Fusarium spp.* gombával, így Cu^{2+} eltávolítási kapacitása elérte a 71 mg/g értéket és szorbensként más fémionok (Cd^{2+} , Mn^{2+} , Hg^{2+}) eltávolítására is képes. A biológiai módosítás jelentősen növelte az adszorpciós kapacitást és inaktiválta az egyes ionokat. [3]



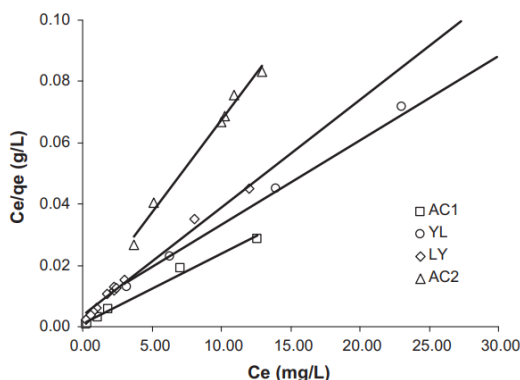
3. ábra: Rézion megkötése különböző kezdeti koncentrációk esetén első és pszeudo másodrendű reakciókinetikai modellel közelítve [3]

Találunk példát a lignit kalcium- és magnéziumionokkal történő módosításra is, melyet például foszfátok eltávolítására alkalmaznak. [4]

2. Szerves szennyezők adszorpciója

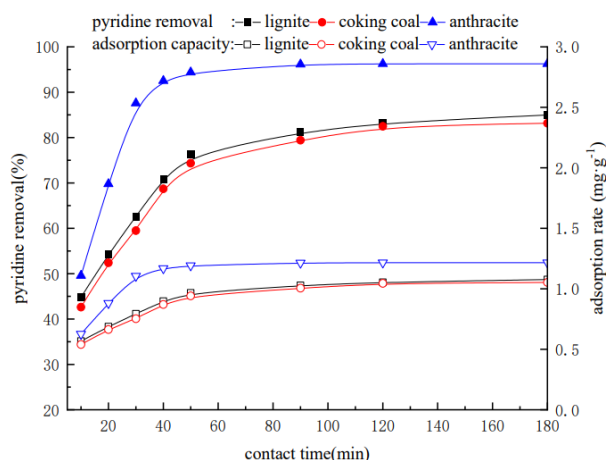
A lignitből származó aktivált kokszt hatékonyan alkalmazható szerves szennyezők, például policiklusos aromás szénhidrogének (PAH-ok) eltávolítására is. Zhang, Chen és Cheng 2017-es tanulmányában egy ilyen adszorbenssel 57,9%-os eltávolítási hatékonyságot értek el koksztolózumi szennyvízből – lényegesen jobbat, mint az aktív szén (45,2%). [5]

Egyéb vizsgálatokban a lignit-alapú aktív szenek szintén eredményesek voltak például metilénkék festék eltávolítására. A tanulmány összehasonlítja a két lignit (Loy Yang - LY és Yallourn - YL) adszorpciós tulajdonságait két kereskedelmi aktív szénrel (AC1 és AC2). A Langmuir-izoterma alapján az adszorpciós kapacitás Loy Yang lignitnél 286 mg/g, Yallourn lignitnél 370 mg/g, ami meghaladja a kókuszshéj alapú aktív szén értékét (167 mg/g), de elmarad a szénelapú aktív szénétől (435 mg/g). [6]



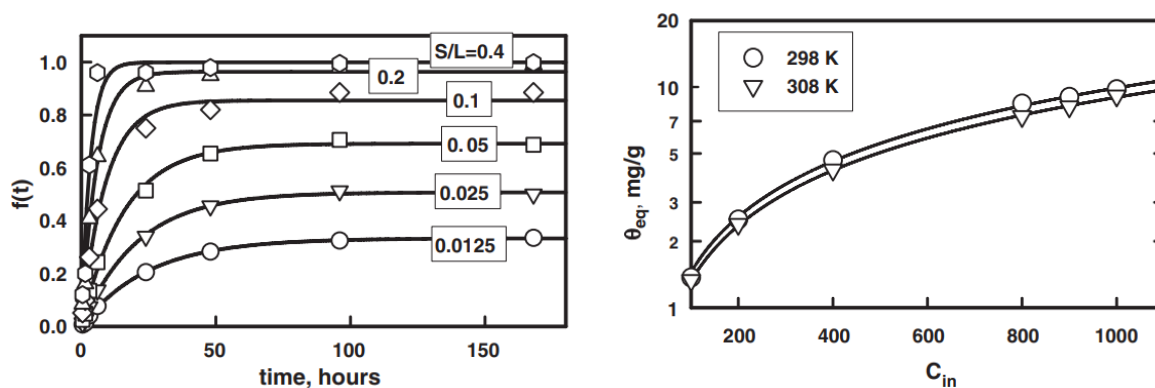
4. ábra: Metilénkék adszorpciója különböző ligniteken és aktív szeneken [6]

Megvizsgálták az adszorpció lehetőségeit a piridin eltávolítására is ipari szennyvizekből. Xu és munkatársai szakaszos kísérleteket lignit, koksztűn és antracit adszorbensként történő felhasználásával végeztek. Mind a koksztűn, mind az antracit kedvező adszorpciós tulajdonságokat mutatott a piridin megkötésében. [7]



5. ábra: Piridin eltávolítás hatásfoka különböző adszorbenseken [7]

Polat és munkatársai nyers lignitet vizsgáltak, hogy meghatározzák a szennyvízből történő fenoltávolítás adszorbensként való felhasználásának lehetőségét. A szakaszos tesztek azt mutatták, hogy a fenol megfelelő szilárd/folyadék fázis arány és kellő reakcióidő mellett teljes mértékben eltávolítható az oldatból. A lignittel elért 10 mg/g adszorpciós kapacitás alacsony az aktív szénrel elérhető adszorpciós kapacitáshoz képest (kb. 300 mg/g). A felületre normalizálva azonban a lignit adszorpciós kapacitása sokkal nagyobb volt ($1,3 \text{ mg/m}^2$), mint az aktív szénrel általában megfigyelt ($0,05\text{--}0,3 \text{ mg/m}^2$). [8]



6. ábra: Fenol eltávolítás hatásfoka különböző szilárd/folyadék arányok mellett és az adszorpciós izoterma két hőmérsékleten [8]

Vegyipari szennyvizekben megtalálható nonilfenol-poli-etoxilát (NPEO-k) eltávolítására is végeztek kísérleteket nyers lignit (LC) és kereskedelmi aktív szén (AC) esetében. A nonilfenol-poli-etoxilátok adszorpciós kapacitása 50–200 mg NPEO/g. [9]

Kuśmiere és munkatársai vizsgálták a fenol, 4-klór-fenol, 2,4-diklór-fenol és a 2,4,6-triklór-fenol adszorpcióját vizes oldatokból nyers ligniten. Az adszorpciós kapacitások 0,029; 0,071; 0,125 és 0,196 mmol/g voltak. A pH és az ionerősség adszorpcióra gyakorolt hatását is vizsgálták. [10]

Találunk tanulmányt BTEX, MTBE, TAME lignit felhasználásával történő eltávolítására is. [11]

3. $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ eltávolítás vizes közegből

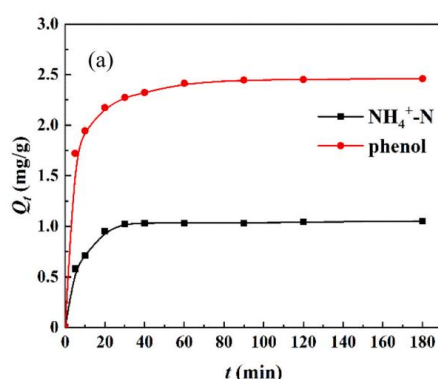
$\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ eltávolítás vizes közegből leggyakrabban aktívszenet alkalmaznak, de találunk adatokat zeolit, bentonit, biochar és lignit felhasználására is. [12]

Liu és munkatársai laboratóriumi vizsgálatokkal kimutatta, hogy az NH_4^+ főként ioncserén keresztül kötődik lignit felületéhez (2,5 mg/g). [13]

Tu és munkatársai is hasonló eredményeket tapasztalt, a lignit adszorpciós kapacitása 2-25 mg/g. [14]

A néhány mg/g kapacitás azonban jelentősen növelhető a lignit fajlagos felületének növelésével, akár 550 mg NH_4^+ /g lignit értékig is. [15]

A felület növelés mellett pedig a lignit víztelenítésével is kapacitás növekedést tapasztaltak. [16]

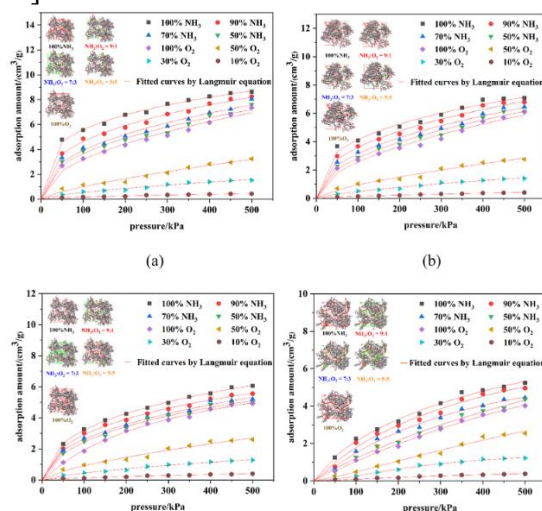


7. ábra: NH_4^+ adszorpciója ligniten [13]

4. Ammónia megkötése gázfázisból

Ammónia megkötésére gázfázisból marhatelepeken végzett kísérleteknél találkozunk. A legtöbb kísérletben a karámokban felületi borítást alkalmaztak lignittel (4,5 kg/m²) az ammónia kibocsátás csökkentésére. A lignit alkalmazása körülbelül 66%-kal csökkentette az ammónia kipárolgást a karámból. [17-18]

Zhang és munkatársai szimulációs módszerekkel vizsgálták az NH_3 és NH_3/O_2 gázkeverék adszorpciós izotermáit (278,15–323,15 K és 0–500 kPa nyomástartományban). Kinetikai számításokat végeztek. [19]

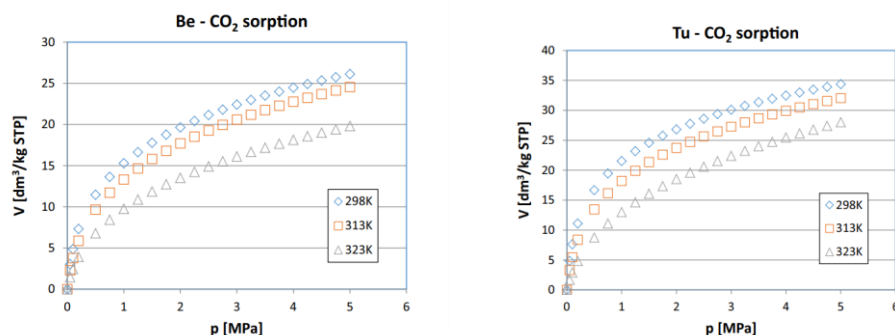


8. ábra: Adszorpciós izotermák [19]

5. Szén-dioxid megkötése

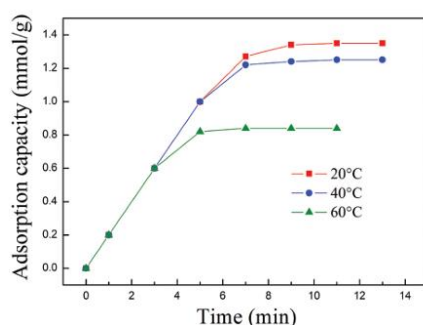
Kémiai vagy fizikai úton aktivált lignit szén-dioxid megkötésére is alkalmassá válik. Több kutató vizsgálta a szén-dioxid megkötését ligniten.

Baran és munkatársai két lengyel lignit (*Be*, *Tu* jelölés) minta CO_2 -adszorpciós izotermáit vizsgálták 298, 313 és 323 K hőmérsékleten, akár 5 MPa nyomásig. A két lignit között ~40 %-os különbség volt CO_2 -megkötésben: a „*Be*” minta 25 L STP/kg, a „*Tu*” minta 35 L STP/kg kapacitást mutatott. A maximális szorpciós kapacitás mindkét mintán kb. 2,66 mmol/g volt. [20]



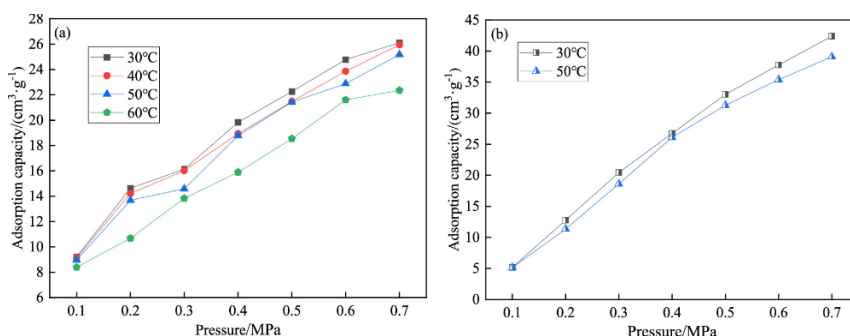
7. ábra: Szén-dioxid adszorpciója ligniten [20]

Wang és munkatársai KOH-val aktivált Ordosból származó lignitet használtak adszorbensként. A szén 1,35 mmol/g CO_2 megkötésére volt képes 20 °C-on, és a teljesítménye 10 adszorpciós/deszorpciós ciklus alatt is stabil maradt. [21]



7. ábra: Szén-dioxid adszorpciója ligniten [21]

Li és munkatársai egy saját fejlesztésű adszorpciós kísérleti berendezést használtak három különböző szemcseméretű lignit szénminta CO_2 -adszorpciós kapacitásának meghatározására 30-60 °C hőmérsékleten és 0,1-0,7 Mpa nyomáson. Tanulmányozták a szén CO_2 -adszorpciót befolyásoló tényezőket. Megállapították, hogy az adszorpciós kapacitás a nyomás növekedésével nőtt, míg a hőmérséklet és a szemcseméret növekedésével csökkent. [22]



8. ábra: Szén-dioxid adszorpciója ligniten [22]

6. Lignit

A kapott minta nem homogén. Növényi darabok találhatóak benne (fa, fű). Adszorbensként való alkalmazhatósága a $> 0,63$ mm frakciónak van (kb. 70 %). Kisebb frakciók az alkalmazott berendezések eltömődéséhez vezethet.



9. ábra: Lignit szitaanalízis

$>1,00$ mm	60,6%
$0,63 - 1,00$ mm	10,1%
$0,32 - 0,63$ mm	13,76%
$< 0,32$ mm alatti	15,61 %

(Mérési bizonytalanság: $\pm 2\%$)

Összefoglalás

A lignit olcsó, bőségesen elérhető nyersanyag. Felülete módosítható, adott alkalmazási területen hangolható a célzott felületmódosítással a szelektív adszorpció érdekében. A biológiai módosítás és kémiai aktiválás jelentősen növeli hatékonyságát. Alkalmas víz- és levegőtisztításra, valamint ipari szennyvizek kezelésére.

A lignit és annak aktivált formái költséghatékony, sokoldalúan alkalmazható adszorbensek a környezetvédelmi technológiákban. Kapacitása azonban többnyire elmarad a hagyományosan alkalmazott adszorbensek kapacitás értékétől. A jövőben tovább növelhető hatékonyságuk célzott felületmódosításokkal, illetve technológiai optimalizálással.

Irodalomjegyzék

- [1] Jellali, S., Azzaz, A., Jeguirim, M., Hamdi, H., & Mlayah, A. (2021). Use of Lignite as a Low-Cost Material for Cadmium and Copper Removal from Aqueous Solutions: Assessment of Adsorption Characteristics and Exploration of Involved Mechanisms. *Water*, 13(2), 164.
- [2] Milicevic, S., Boljanac, T., Martinovic, S., Vlahovic, M., Milosevic, V., & Babic, B. (2012). Removal of copper from aqueous solutions by low cost adsorbent-Kolubara lignite. *Fuel Processing Technology*, 95, 1–7.
- [3] Cheng, J., Zhang, S., Fang, C., Ma, L., Duan, J., Fang, X., & Li, R. (2023). Removal of Heavy Metal Ions from Aqueous Solution Using Biotransformed Lignite as a Low-Cost Adsorbent. *Molecules*, 28(13), 5031.
- [4] Samaraweera, H., Sharp, A., Edwards, J., Pittman, C. U., Zhang, X., Hassan, E. E. B., ... Mlsna, T. (2021). Lignite, thermally-modified and Ca/Mg-modified lignite for phosphate remediation. *Science of the Total Environment*, 773, 145631.
- [5] Zhang, C., Li, J., Chen, Z., & Cheng, F. (2017). Factors controlling adsorption of recalcitrant organic contaminant from bio-treated coking wastewater using lignite activated coke and coal tar-derived activated carbon. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 93(1), 112–120.
- [6] Qi, Y., Hoadley, A. F. A., Chaffee, A. L., & Garnier, G. (2011). Characterisation of lignite as an industrial adsorbent. *Fuel*, 90(4), 1567–1574.
- [7] Xu, H., Li, S., Wang, J., Deng, J., Huang, G., Sang, Q., & Cui, J. (2023). Removal of Pyridine from Aqueous Solutions Using Lignite, Coking Coal, and Anthracite: Adsorption Kinetics. *Processes*, 11(11), 3118.
- [8] Polat, H., Molva, M., & Polat, M. (2006). Capacity and mechanism of phenol adsorption on lignite. *International Journal of Mineral Processing*, 79(4), 264–273.
- [9] Arturi, T., Zaritzky, N. E., & Contreras, E. M. (2023). Removal of nonylphenol polyethoxylates by raw lignite coal and activated carbon: materials characterization, adsorption studies, and modeling the adsorption isotherms. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 21(21), 3553–3566.
- [10] Kuśmierk, K., Sprynskyy, M., & Świątkowski, A. (2019). Raw lignite as an effective low-cost adsorbent to remove phenol and chlorophenols from aqueous solutions. *Separation Science and Technology*, 1–11.
- [11] Aivalioti, M., Pothoulaki, D., Papoulias, P., & Gidarakos, E. (2012). Removal of BTEX, MTBE and TAME from aqueous solutions by adsorption onto raw and thermally treated lignite. *Journal of Hazardous Materials*, 207-208, 136–146.
- [12] Han, B., Butterly, C., Zhang, W., He, J., & Chen, D. (2020). Adsorbent Materials for Ammonium and Ammonia Removal: A Review. *Journal of Cleaner Production*, 124611.
- [13] Liu, X., Tu, Y., Liu, S., Liu, K., Zhang, L., Li, G., & Xu, Z. (2021). Adsorption of ammonia nitrogen and phenol onto the lignite surface: An experimental and molecular dynamics simulation study. *Journal of Hazardous Materials*, 416, 125966.

- [14] Tu, Y., Feng, P., Ren, Y., Cao, Z., Wang, R., & Xu, Z. (2019). Adsorption of ammonia nitrogen on lignite and its influence on coal water slurry preparation. *Fuel*, 238, 34–43. doi:10.1016/j.fuel.2018.10.085
- [15] Zhang, S., Fan, Y., Dong, X., Ma, X., Yang, M., & Xiao, W. (2024). Preparation and NH_4^+ Adsorption Performance of Ultrafine Lignite-Based Porous Materials. *Separations*, 11(2), 40.
- [16] Han, B., Zhang, W., He, J.-Z., & Chen, D. (2020). Lignite Ammonia Adsorption and Surface Chemistry after Dewatering. *Separation and Purification Technology*, 117483.
- [17] Chen, D., Sun, J., Bai, M., Dassanayake, K. B., Denmead, O. T., & Hill, J. (2015). A new cost-effective method to mitigate ammonia loss from intensive cattle feedlots: application of lignite. *Scientific Reports*, 5(1).
- [18] Bai, M., Flesch, T. K., Trouvé, R., Coates, T., Butterly, C. R., Bhatta, B., Hill, J., & Chen, D. (2020). Lignite effects on NH_3 , N_2O , CO_2 and CH_4 emissions during composting of manure. *Journal of Environmental Management*, 275, 110960.
- [19] Zhang, X., & Tang, J. (2025). Molecular Simulations of the Adsorption Behavior of NH_3 and O_2 in Xiaolongtan Lignite. *ACS Omega*, 10(8), 7937–7948.
- [20] Baran, P., Jodlowski, G. S., & Zarebska, K. (2016). Sorption of CO_2 in lignites from Polish coal mines: measurements and thermodynamic analysis.
- [21] Wang, X., Zeng, W., Liu, W., Cao, X., Hou, C., Ding, Q., & Lü, Y. (2020). CO_2 adsorption of lignite chars after one-step KOH activation. *New Journal of Chemistry*, 44(32), 13755–13763.
- [22] Li, L., Si, J., Li, Z., Cheng, G., & Chen, J. (2023). Experimental Study on Influencing Factors and Thermal Effects of CO_2 Adsorption by Coal. *ACS Omega*, 8(24), 21906–21913.