Politechnika Wrocławska

Procesy Chemiczne

Część węglowa

Ćw. W1

Aktywacja fizyczna materiałów węglowych

Opracowane przez:
Dr inż. Ewa Lorenc-Grabowska
Dr inż. Krzysztof Kierzek

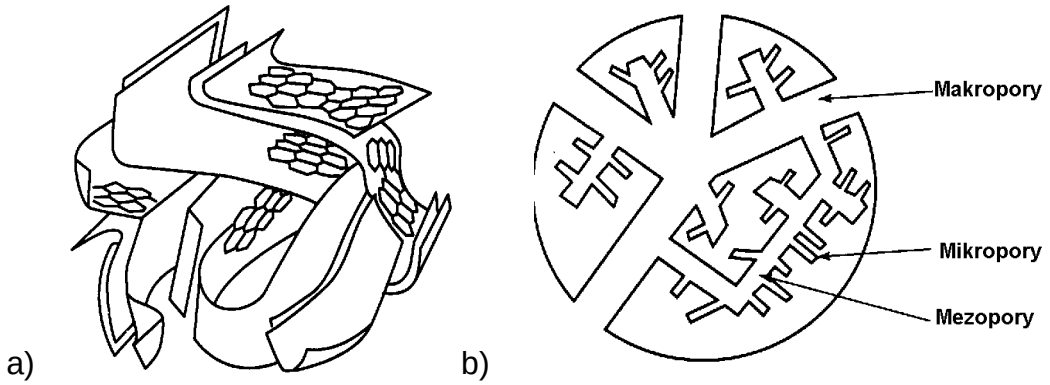
Wrocław 2011

I. WĘGLE AKTYWNE

Termin „węgiel aktywny” oznacza materiał węglowy o silnie rozwiniętej powierzchni właściwej i porowatości, a dzięki temu dużej zdolności do adsorpcji związków chemicznych z gazów i cieczy. Węgle aktywne należą, więc do kategorii porowatych materiałów węglowych. Stanowią grupę materiałów o różnorodnym i ciągle rosnącym znaczeniu praktycznym. Szacuje się, że światowa produkcja różnego typu węgli aktywnych wynosi obecnie około 300 000 ton na rok i wzrasta w tempie ok. 7% rocznie. Węgle aktywne stosowane są masowo przede wszystkim w procesach adsorpcyjnego oczyszczania powietrza i wody oraz odzyskiwania lotnych związków z gazów poreakcyjnych. W mniejszej skali są wykorzystywane jako katalizatory i nośniki katalizatorów. Wśród perspektywicznych zastosowań w tej dziedzinie wymienić należy usuwanie ditlenku siarki i tlenków azotu z gazów spalinowych. Nową dziedziną zastosowania węgli aktywnych są technologie tzw. „magazynowania energii”, np. ciśnieniowa adsorpcja metanu i wodoru czy elektrochemiczna akumulacja energii elektrycznej w kondensatorach podwójnej warstwy elektrycznej. Odrębną klasę porowatych materiałów węglowych stanowią węglowe sita molekularne i węglowe membrany. Ich skuteczność w procesach rozdziału mieszanin gazowych (np. rozdział tlenu i azotu) zależy od bardzo jednorodnej i precyzyjnie dobranej szerokości porów, często w zakresie ultramikroporów (< 0,5 nm). Wykorzystanie węglowych sit molekularnych lub membran to jedno z możliwych rozwiązań problemu koncentracji ditlenku węgla z gazów spalinowych.

Produkcja węgli aktywnych jest oparta na naturalnych surowcach organicznych o budowie polimerycznej. Masowo wykorzystuje się do tego celu drewno, torf, węgiel brunatny, węgiel kamienny a lokalnie także produkty odpadowe, skorupy orzechów czy pestki owoców. Atrakcyjnym, lecz znacznie droższym surowcem są syntetyczne polimery, np. żywice fenolowo-formaldehydowe, alkohol polifurfurylowy, polichlorek winylidenu. Produkty karbonizacji tego typu surowców cechują się rozwiniętą w różnym stopniu mikroporowatością, której charakter zależy od natury materiału organicznego i mechanizmu karbonizacji. Występowanie mikroporów jest wynikiem małych wymiarów i przypadkowej wzajemnej orientacji pakietów warstw grafenowych (krystalitów) (Rysunek 1a). Dla większości praktycznych zastosowań ta naturalna porowatość jest niewystarczająca. Aktywacja jest procesem rozwijania porowatości w mało porowatym materiale wyjściowym w wyniku zastosowania specyficznej obróbki fizykochemicznej. Przez poszerzenia już istniejących porów i udostępnienia porowatości zamkniętej osiąga się w ten sposób znaczne zwiększenie zawartości mikroporów (<2 nm) i mezoporów (2-50 nm) materiału. Otrzymane

produkty charakteryzują się bardzo wysoką powierzchnią właściwą, która w typowych handlowych węglach aktywnych wynosi 1000 –1500 m^2/g, a niekiedy może sięgać 3000 m^2/g. Na Rysunku 1b przedstawiono schemat struktury porowatej w węglu aktywnym.



Rysunek. 1
Schemat warstw grafenowych w węglu aktywnym (a) [1]; schemat układu porów w węglu aktywnym (b) [2].

Węgle aktywne są wytwarzane z odpowiednich materiałów wyjściowych na drodze procesów termicznych lub chemicznych. Proces termiczny (**aktywacja fizyczna**) obejmuje dwa etapy: **karbonizację** i następującą po niej właściwą **aktywacje** poprzez częściowe zgazowanie surowca czynnikiem gazowym (para wodna, ditlenek węgla). W procesie chemicznym (**aktywacja chemiczna**) surowiec jest mieszany z odpowiednim reagentem chemicznym (chlorek cynku, kwas fosforowy czy wodorotlenkiem sodu lub potasu) i całość poddawana jest jednoetapowej obróbce cieplnej.

Węgle aktywne są powszechnie dostępne w postaci pylistej, ziarnistej lub formowanej sfery. Bardzo wiele zalet (ułatwiona dyfuzja, wygodne operowanie, mały rozrzut wymiarów porów) mają porowate materiały węglowe w formie włókien a zwłaszcza włóknin. Aktywowane włókna (włókniny) węglowe są otrzymywane na bazie włókien z poliakrylonitrylu, żywicy fenolowej, celulozy i paków izotropowych.

2. METODY OTRZYMYWANIA WĘGLI AKTYWNYCH

Aktywacja fizyczna

Surowce węglowe używane do przemysłowej preparacji węgli aktywnych to karbonizaty otrzymane m.in. z drewna, węgli kamiennych i brunatnych, ligniny, skorup orzechów, torfu. Wybór surowca w zasadniczy sposób określa adsorpcyjne i fizyczne

właściwości produktu. Istotną rolę przy doborze surowca odgrywa koszt, dostępność, uziarnienie, zawartość substancji mineralnych oraz siarki.

Właściwy proces aktywacji jest często poprzedzony obróbką mechaniczną prekursora, uzależnioną od jego naturalnych właściwości, a także od pożądanej formy produktu końcowego. Łupiny orzechów kokosowych, węgle antracytowe oraz niektóre rodzaje drewna dają produkty aktywacji o dużej wytrzymałości mechanicznej (tzw. węgle aktywne „twarde") dlatego mogą być karbonizowane w formie kawałkowej lub grubych ziaren. Surowce, z których otrzymujemy karbonizaty o małej wytrzymałości mechanicznej, np. węgiel brunatny i nisko uwęglony węgiel kamienny, muszą być przed karbonizacją formowane lub granulowane w odpowiednie kształtki, często z udziałem lepiszcza, albo uzyskuje się z nich węgiel aktywny pylisty.

Węgle bitumiczne są głównym surowcem do otrzymywania granulowanych i formowanych węgli aktywnych. Wiele z nich ma silne właściwości termoplastyczne, które muszą być ograniczone przez destrukcyjne utlenianie powietrzem przed procesem karbonizacji lub też w trakcie jego trwania. Zamiast powietrza jako czynnika utleniającego stosuje się niekiedy modyfikatory chemiczne (np. kwas borowy) dodawane w procesie mieszania. Przed karbonizacją węgle bitumiczne są wstępnie rozdrabniane do ziaren poniżej 5÷10 μm, a następnie brykietowane z lepiszczem. W ten sposób uzyskuje się poprawę jednorodności i wytrzymałości mechanicznej produktów. Właściwa karbonizacja jest przeprowadzana w temperaturze 600-650 °C w atmosferze obojętnej. W przedziale 400-600 °C w większości substancji organicznych, na skutek zachodzących reakcji zachodzi formowanie sztywnego szkieletu węglowego. Podczas karbonizacji zostaje już wytworzona pewna struktura porowata jednak jej parametry są niewystarczające do jakiegokolwiek praktycznego zastosowania. Dlatego też karbonizat poddaje się jeszcze aktywacji, mającej na celu „rozwiniecie" porów poprzez selektywne zgazowanie **parą wodną lub ditlenkiem węgla (bądź ich mieszaniną, ew. z niewielkim dodatkiem powietrza)** w temperaturze **800-950 °C.**

Uziarnienie surowca nie ma większego wpływu na przebieg karbonizacji, gdyż proces ten przebiega prawie jednorodnie w całej objętości surowca. Aktywacja jest już procesem heterogenicznym i szybkość reakcji na granicy gaz-ciało stałe jest podporządkowana procesom dyfuzji reagentów i produktów gazowych. W rezultacie wyższy stopień aktywacji uzyskuje się dla mniejszych ziaren. Różnice są też widoczne w obrębie pojedynczych,

większych ziaren – środek ma mniej rozwiniętą strukturę porowatą niż brzegi. Dlatego też przed aktywacja karbonizat rozdrabnia się do wymiarów ziaren pożądanych w produkcie finalnym. Pozwala to uzyskać materiał o bardziej jednorodnych własnościach sorpcyjnych.

Po aktywacji materiał jest jeszcze poddawany procesowi klasyfikacji ziarnowej i procesowi odpylania. Można też usunąć substancję mineralną wprowadzoną razem z surowcem oraz z dodatkami wiążącymi, co w znacznym stopniu wpływa na zwiększenie zdolności sorpcyjnej węgla aktywnego.

Aktywacja chemiczna

Drugą co do znaczenia przemysłową metodą otrzymywania porowatych materiałów węglowych jest aktywacja chemiczna. Opiera się ona na reakcji prekursora ze specyficznym reagentem chemicznym w temperaturze 400-900 °C. Najczęściej stosowane reagenty to **chlorek cynku i kwas fosforowy**. Jako prekursory stosuje się **materiały ligninowo-celulozowe, najczęściej drewno**. Aby proces aktywacji był opłacalny, dąży się do jak największego odzyskiwania drogiego $ZnCl_2/H_3PO_4$.

Proces oparty na chlorku cynku był do niedawna, tj. do roku 1970, najpopularniejszą metodą aktywacji chemicznej. Chlorek cynku, w postaci stężonego wodnego roztworu, jest mieszany a następnie „ugniatany” z surowcem w temperaturze około 130 °C. Sposób przeprowadzenia tego niskotemperaturowego procesu ma zasadniczy wpływ na właściwości produktu finalnego. Zachodzi wówczas impregnacja surowca oraz jego wstępne trawienie. Właściwą aktywację przeprowadza się w atmosferze obojętnej w zakresie temperatur **600 do 850 °C.**

Ze względu na problem korozji aparatury i stosunkowo duże straty $ZnCl_2$ (w typowych rozwiązaniach przemysłowych 15-20%), a co za tym idzie silne zanieczyszczanie środowiska, chlorek cynku jest coraz częściej zastępowany przez kwas fosforowy.

W procesie produkcyjnym opartym na H_3PO_4 temperatura aktywacji jest stosunkowo niska, bo **400-500 °C**, co obniża znacznie straty materiału w postaci lotnych produktów reakcji. Kwas fosforowy jest prawie całkowicie odzyskiwany na drodze wielokrotnej ekstrakcji; zatężany i zawracany do procesu.

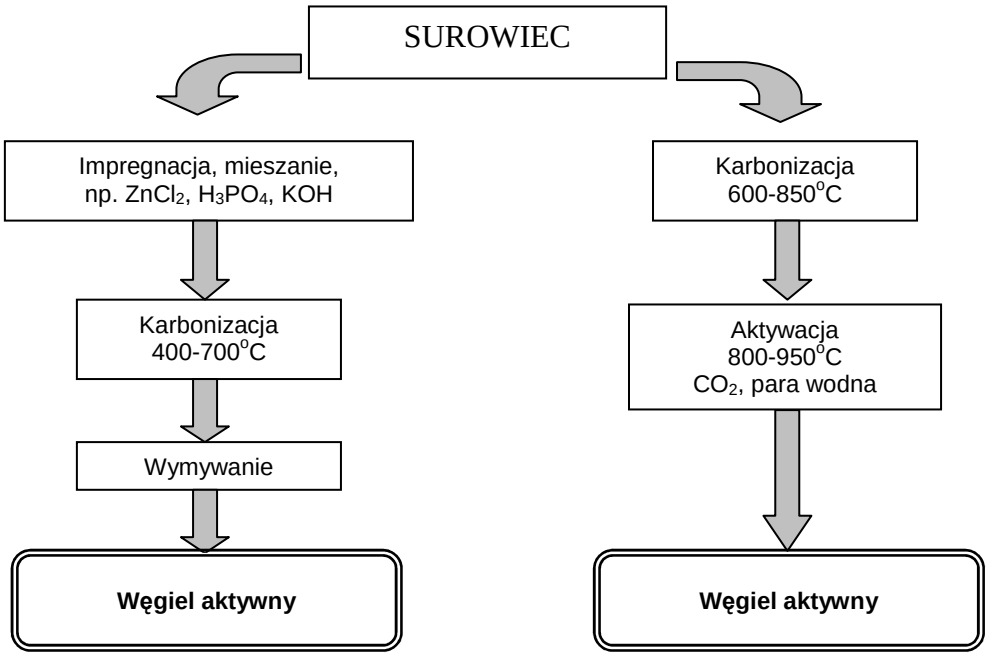
W trakcie aktywacji zachodzi wiele skomplikowanych reakcji powodujących modyfikację struktur celulozowych prekursora. Dehydratacja powoduje reakcje usieciowania a rozrywanie wiązań C-O i C-C inicjuje przebudowę struktur pierścieniowych, której efektem końcowym jest utworzenie lamel aromatycznych w przebiegającym równolegle procesie karbonizacji. Na skutek penetracji reagenta w głąb surowca i destrukcji wiązań C-C, rozwija

się także struktura porowata materiału. Postępujące usieciowanie zapobiega skurczowi, który na ogół towarzyszy karbonizacji. W ten sposób zwiększa się zawartość mikroporów w całej strukturze porowatej materiału.

Większość produktów reakcji jest wymywana razem z nie przereagowanym kwasem fosforowym ale część z nich wbudowuje się w strukturę materiału węglowego, co w pewnym stopniu wpływa na właściwości sorpcyjne produktu.

Dystrybucja rozmiaru porów w produkowanym węglu aktywnym zależy od stosunku reagenta do prekursora. Duży nadmiar kwasu fosforowego prowadzi do silnego rozwinięcia struktury mikroporowatej z wolniejszym kształtowaniem się mezo- i makroporów. Optymalny stosunek reagenta do prekursora dla uzyskania oczekiwanych właściwości sorpcyjnych i wydajności aktywacji dobiera się indywidualnie, w zależności od procentowej zawartości celulozy i ligniny w surowcu. Dla większości surowców drzewnych ten stosunek mieści się w granicach 1:1 do 4:1.

Węgle aktywne produkowane z drewna na drodze aktywacji chemicznej charakteryzują się dużą objętością porów (powyżej 0,8 cm^3/g) i niską gęstością pozorną (~0,27 g/cm^3). Są sprzedawane w postaci pylistej i znajdują zastosowanie w adsorpcji z fazy ciekłej (np. oczyszczanie wody).



Rysunek.2.
Schemat otrzymywania węgli aktywnych.

III. Wykonanie ćwiczenia

Cel ćwiczenia:

Celem ćwiczenia jest otrzymanie porowatego materiału węglowego (węgla aktywnego) z przygotowanego wcześniej karbonizatu (półkoksu) wybranego surowca organicznego.

Sprzęt:

Waga analityczna z dokładnością 0,0001g, pionowy piecu elektryczny do aktywacji, koszyczek ze stali kwasoodpornej,

Aktywacja parą wodną:

Aktywację prowadzimy w stalowej rurze umieszczonej w pionowym piecu elektrycznym (Rysunek 3), w temperaturze 850 ^{o}C. Czas aktywacji próbki podaje prowadzący. Do termowagi przyczepiamy 3 haczyki i pusty koszyczek, zerujemy wskazania wagi, a następnie na tych samych haczykach zawieszamy koszyczek z próbką i ponownie zerujemy wskazania wagi.

Ważymy na wadze analitycznej pusty koszyczek. Próbkę karbonizatu o uziarnieniu 0,2 - 0,5 mm wsypujemy do koszyczka wykonanego z siatki ze stali kwasoodpornej do wysokości ok. 5 mm poniżej górnej krawędzi. Ważymy koszyczek z próbką, obliczamy masę próbki $\boldsymbol{M_o}$.

Przebieg procesu aktywacji przedstawiono schematycznie na rysunku 4

Włączamy zasilanie pieca. Programujemy warunki procesu zgodnie z instrukcją obsługi pieca:

- temperatura aktywacji 850 ^{o}C
- czas dojścia do zadanej temperatury przy szybkości ogrzewania 10 ^{o}C/min.
- czas utrzymywania w temperaturze końcowej

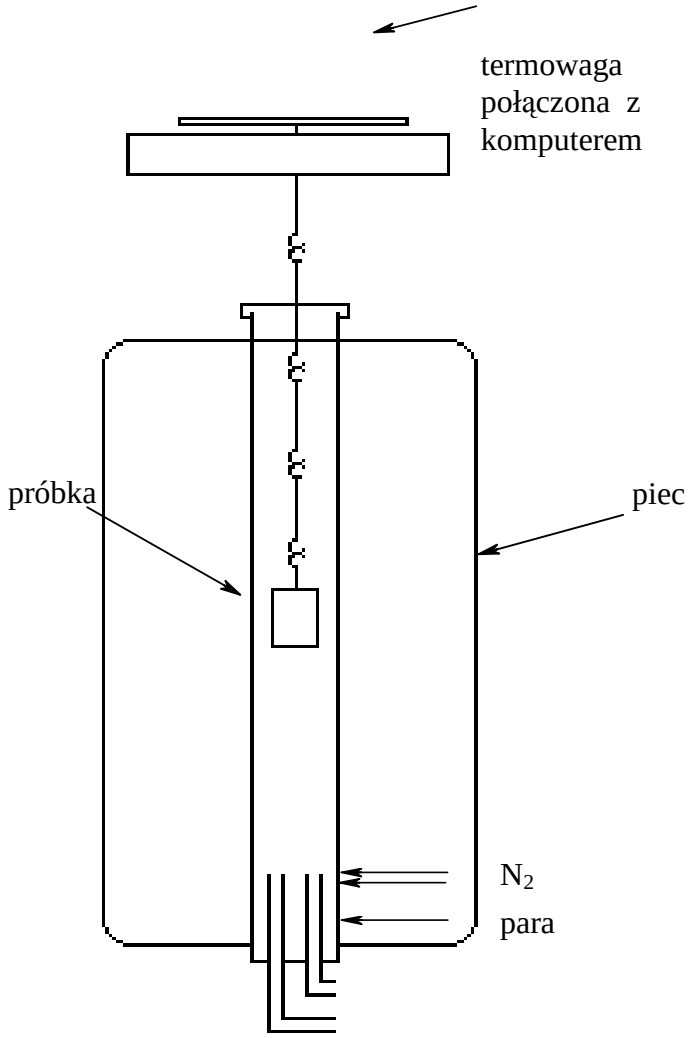
Napełniamy wodą destylowaną zbiornik zasilający pompę dozującą (~500 cm^3).
Otwieramy w komputerze plik rejestracji procesu w programie Waga Win.

Do termowagi przyczepiamy 3 haczyki a następnie na tych samych haczykach zawieszamy koszyczek z próbką. Otwieramy dopływ azotu w ilości 20 l/godz. i zostawiamy układ na 15 minut.

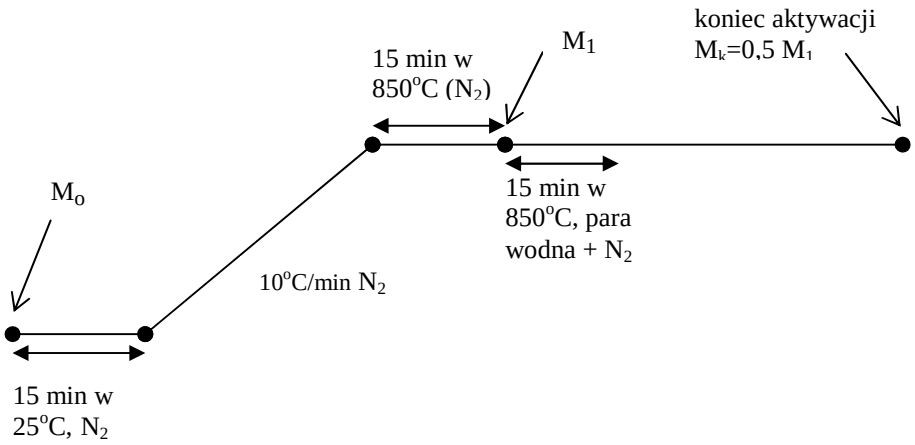
Po przepłukaniu azotem włączamy program pracy pieca (*RUN*) i uruchamiamy program rejestracji komputerowej (*START*). Po osiągnięciu temperatury 850 ^{o}C utrzymujemy próbkę w strumieniu azotu przez 15 min, następnie zaczynamy doprowadzanie pary (włączamy pompę dozującą wodę).Odczytujemy wskazanie wagi i po uwzględnieniu masy pustego koszyczka określamy masę $\boldsymbol{M_1}$.

*Masę próbki M_1 przyjmujemy za podstawę określenia końcowej masy potrzebnej do uzyskania określonego stopnia wypalenia (**M_k**) - np. przy aktywacji do **50 % ubytku masy: M_k = 1/2 M_1.***

Należy zwrócić uwagę
aby w czasie odczytu wskazań termowagi nie było przeciągów.



Rysunek.3.
Schemat pieca do aktywacji



Rysunek 4.
Schemat przebiegu aktywacji

Po upływie 15 minut od rozpoczęcia podawania pary zamykamy dopływ azotu i prowadzimy aktywację do osiągnięcia obliczonej wcześniej masy próbki z koszyczkiem. Czas aktywacji zależy od rodzaju aktywowanego materiału i założonego stopnia wypalenia (Stopień wypalenia podaje prowadzący). Po zakończeniu procesu ponownie włączamy przepływ azotu, wyłączamy sterownik pieca (***STOP***), a po 15 min wyłączamy pompę dozującą i rejestrację komputerową (***KONIEC***). Próbkę zostawiamy w strumieniu azotu i po ostudzeniu do temperatury pokojowej ważymy.

Zarejestrowany przebieg procesu zapisujemy w pliku z rozszerzeniem *.wag, przenosimy do Excela (lub Origina) i przedstawiamy na wykresie zależność ubytku masy od czasu.

IV. SPRAWOZDANIE

W sprawozdaniu należy umieścić: wykres zależność ubytku masy od czasu, czas aktywacji, otrzymany ubytek masy, wyliczony stopień aktywacji. Otrzymane wyniki opatrzyć odpowiednim komentarzem.

V. LITERATURA

[1] Stoeckli H.F., Microporous carbons and their characterization: the present state of the art. Carbon 1990,28,1-8.
[2] Marsh H., Heintz E.A., Rodriguez-Reinoso F., Introduction to Carbon Technologies, University of Alicante, 1997.