

## **WYTWARZANIE WĘGLI AKTYWNYCH**

### **I. WSTĘP**

#### **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.

Węgiel aktywny jako produkt handlowy pojawił się na początku XX wieku. Wtedy zbudowano w Holandii pierwszą fabrykę firmy „Norit”, dziś potentata wśród producentów węgla aktywnych oraz powstały czynne do dziś polskie zakłady produkcyjne w Hajnówce i Raciborzu. Duży wpływ na rozwój technologii produkcji miało zapotrzebowanie na skuteczne filtry do masek przeciwgazowych podczas I Wojny Światowej. Okres powojenny przyniósł szybki wzrost przemysłowego zastosowania węgla aktywnych, głównie w zakresie adsorpcji z fazy gazowej. Szacuje się, że światowa produkcja różnego typu węgla aktywnych wynosi obecnie około 1 mln ton na rok i wzrasta w tempie ok. 5-7% 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 węgla 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.

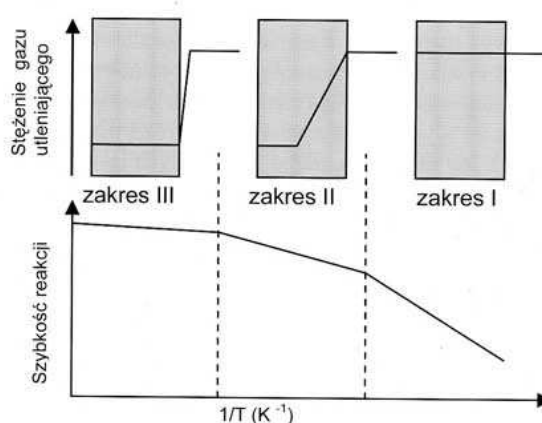
Produkcja węgla aktywnych jest oparta na naturalnych surowcach organicznych o budowie polimerycznej. Masowo wykorzystuje się do tego celu drewno (35% udziału w ogólnym zużyciu surowców), węgiel kamienny (28%), węgiel brunatny (14%), torf (10%) a lokalnie także produkty odpadowe, skorupy orzechów czy pestki owoców (10%). Atrakcyjnym, lecz znacznie droższym surowcem są syntetyczne polimery, np. odpadowe żywice fenolowo-formaldehydowe, alkohol polifurfurylowy, polichlorek winylidenu (3%). 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). 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<sup>2</sup>/g, a niekiedy może sięgać 3000 m<sup>2</sup>/g.

Węgla aktywne są wytwarzane z odpowiednich materiałów wyjściowych na drodze procesów termochemicznych. Dominującym sposobem otrzymywania węgla aktywnych na świecie jest tzw. **aktywacja fizyczna**. Obejmuje on dwa etapy: karbonizację surowca organicznego i następującą po niej właściwą aktywację poprzez częściowe zgazowanie materiału węglowego czynnikiem gazowym (para wodna, ditlenek węgla). W stosowanej na mniejszą skalę **aktywacji chemicznej** surowcem jest najczęściej materiał lignino-celulozowy, który miesza się z odpowiednim reagentem chemicznym (chlorek cynku, kwas fosforowy) i poddaje jednoetapowej obróbce cieplnej. Innym reagentem w aktywacji chemicznej może być wodorotlenek sodu lub potasu. W tym przypadku surowcem jest materiał organiczny najczęściej poddany wcześniejszej obróbce termicznej w atmosferze inertej (np. koks węglowy lub naftowy).

Węgla 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.

## Otrzymywanie węgla aktywnych metodą aktywacji fizycznej

Proces aktywacji fizycznej jest typowym przykładem heterogenicznej reakcji czynnika gazowego z porowatym ciałem stałym. Z punktu widzenia rozwijania systemu porów, kluczowe znaczenie ma kontrola kinetyki zgazowania, głównie przez regulowanie temperatury. Wpływ temperatury procesu na penetrację czynnika aktywującego w ziarnie jest przedstawiony poglądowo na rysunku 1. W odróżnieniu od typowego zgazowania, którego warunki dobierane są tak by przemiana zachodziła z maksymalną intensywnością, szybkość reakcji aktywacji powinna być optymalizowana dla danego czynnika aktywującego (zakres I), czyli procesem kontrolującym szybkość przemiany jest reakcja chemiczna a nie dyfuzja.



Rys. 1 Wpływ temperatury na przebieg procesu zgazowania ziarna porowatego materiału węglowego

Opisując proces aktywacji jako reakcję powierzchni porowatego ziarna węgla aktywnego z określonym czynnikiem utleniającym, szybkość przemiany będzie zależęć zarówno od wielkości, jak i reaktywności powierzchni dostępnej dla reagenta. W ustalonych warunkach procesu na kinetykę reakcji chemicznej wpływają skład i stopień uporządkowania struktury fazy węglowej. Kryją się za tym między innymi wymiary i wzajemna orientacja warstw grafenowych, defekty w warstwach i występowanie atomów węgla poza strukturą warstw, liczba i rodzaj heteroatomów oraz obecność substancji mineralnej. Materiały węglowe otrzymane w procesie karbonizacji różnych surowców mogą się pod tym względem różnić nawet znacznie. Ponadto, faza węglowa otrzymana z tak heterogennego surowca jak węgiel jest silnie niejednorodna pod względem strukturalnym. Wszystkie te czynniki wpływają na ogólnie rozumianą reaktywność materiału węglowego i strukturę porowatą

otrzymanego węgla aktywnego z zakresie objętości porów, powierzchni właściwej, rozkładu wymiarów i kształtu porów.

Wybór surowca do produkcji węgla aktywnego w zasadniczy sposób określa również inne właściwości fizyczne produktu, np. wytrzymałość mechaniczną. Istotną rolę przy doborze surowca odgrywa koszt, dostępność, uziarnienie i zawartość substancji mineralnych. 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 produkty karbonizacji 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.

Węgłe 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. 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 produkt karbonizacji 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. Jednak w procesie aktywacji, która jest już podporządkowana opisywanym wcześniej zjawiskom dyfuzji na granicy gaza-ciało stałe, 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 aktywacją produkt karbonizacji rozdrabnia się do wymiarów ziaren pożądaných w produkcie finalnym. Pozwala to uzyskać materiał o bardziej jednorodnych właściwościach 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.

## **II. Cel ćwiczenia**

Celem ćwiczenia jest zapoznanie się z techniką wytwarzania węgla aktywnych na przykładzie reakcji materiału pochodzenia lignino-celulozowego z parą wodną oraz szybkiego oszacowanie stopnia rozwinięcia tekstury porowatej.

## **III. Wykonanie ćwiczenia**

### Preparatyka węgla aktywnego

W ramach ćwiczeń węgiel aktywny otrzymuje się poprzez zgazowanie produktu karbonizacji surowca lignino-celulozowego parą wodną w poziomym piecu elektrycznym w reaktorze obrotowym. Warunki fizyczne w reaktorze są porównywalne do panujących w urządzeniach przemysłowych.

Reaktor stanowi rura stalowa o długości ok. 1,5 m i średnicy wewnętrznej 50 mm, ogrzewanej 3-strefowo niezależnymi układami elektrycznymi. Centralna strefa grzejna o jednorodnym rozkładzie temperatury stanowi odcinek reaktora o długości ok 40 cm, co pozwala na przetworzenie od 50 do 150 g surowca w pojedynczym procesie (w zależności od uziarnienia).

Reaktor zdejmujemy z układu napędowego, napełniamy surowcem o określonej masie i montujemy ponownie w piecu. Cały układ przedmuchujemy intensywnie gazem inertnym (azotem lub argonem) w celu usunięcia powietrza. Przy wlocie pieca montujemy układ tłoczący wodę destylowaną, generujący parę wodną. Uruchamiamy mechanizm obrotowy reaktora. Na trzech regulatorach ustawiamy program temperaturowy zapewniający nagrzanie reaktora do temperatury 800-850°C z szybkością 20°/min. Temperatura końcowa powinna być utrzymywana przez 0,5-1 godzinę, w zależności od reaktywności surowca. W czasie nagrzewania pieca przez reaktor powinna przepływać mała ilość gazu inertnego. Po

osiągnięciu temperatury docelowej uruchamiamy wytwornicę pary – rozpoczyna się właściwy proces aktywacji. Po osiągnięciu zakładanego czasu aktywacji, przerywamy tłoczenie wody do układu, wyłączamy układ grzewczy i zapewniamy powolny przepływ gazu inertnego przez reaktor aż do jego całkowitego ostygnięcia.

### **UWAGA!**

**Nie wyłączamy mechanizmu obrotowego reaktora i nie podnosimy górnej pokrywy pieca przed ostygnięciem komory grzewczej do temperatury poniżej 200°C**

Z zimnego reaktora wysypujemy otrzymany węgiel aktywny, ważymy i obliczamy ubytek masy surowca. Efektywność procesu aktywacji oszacowuje wykonując znormalizowane oznaczenie **liczby adsorpcji jodu** (inaczej: „liczby jodowej”), czyli stopień adsorpcji jodu cząsteczkowego z roztworu wodnego.

#### Ocena porowatości surowca oraz otrzymanego węgla aktywnego:

Oznaczenie liczby adsorpcji jodu wykonujemy metodą miareczkowania redox, bazując na normie PN-83/C-97555.04. Oznaczenie składa się z trzech etapów:

#### **Etap I – oznaczenie miana roztworu jodu:**

Jest to oznaczenie kontrolne. Wartość miana roztworu jodu nie jest bezpośrednio konieczna do obliczania liczby jodowej. Ważne jest aby miano jodu nie było niższe niż 0,05M ( $\frac{1}{2}I_2$ ). Gdy ten warunek nie będzie spełniony należy wykonać świeży roztwór jodu.

Do kolby stożkowej bez szlifem o pojemności 200-250 cm<sup>3</sup> pobrać pipetą jednomiarową 20 cm<sup>3</sup> roztworu jodu. Dodać 20-50 cm<sup>3</sup> wody i ok. 10 cm<sup>3</sup> 5% HCl (cylinder miarowy). Całość miareczkować 0,1M tiosiarczanem sodu do barwy „słomkowej”. Następnie dodać skrobi i kontynuować miareczkowanie do całkowitego odbarwienia. Miano roztworu jodu obliczyć ze wzoru:

$$C_I = \frac{C_{tio} \times V_{tio}}{20}$$

Gdzie:

$C_I$  - miano r-ru jodu (mol/dm<sup>3</sup>)

$C_{tio}$  – miano r-ru tiosiarczanu sodu (mol/dm<sup>3</sup>)

$V_{tio}$  – objętość r-ru tiosiarczanu sodu użytego do miareczkowania (cm<sup>3</sup>)

20 – pobrana objętość r-ru jodu (cm<sup>3</sup>)

#### **Etap II – wykonanie oznaczenia:**

Do kolby stożkowej ze szlifem o pojemności 200-250 cm<sup>3</sup> odważyć 0,2g węgla aktywnego (<0,2 mm) z dokładnością do 0,0002g. Dodać pipetą jednomiarową 20 cm<sup>3</sup> roztworu jodu i ok. 10 cm<sup>3</sup> 5% HCl. Kolbę zamknąć korkiem i wytrząsać przez ok. 5 minut. Po tym czasie

zawartość kolby przesaczyć przez miękki sącdek ilościowy i przepłukać 50-100 cm<sup>3</sup> wody celu zmniejszenia pozostałości jodu na sączku. Przesącz zbierać do kolby stożkowej bez szliflu Całą objętość uzyskanego roztworu miareczkować tiosiarczanem sodu analogicznie jak przy oznaczaniu miana roztworu jodu. Oznaczenie wykonać co najmniej dwukrotnie.

### **Etap III – wykonanie ślepej próby:**

Wykonując ślepa próbę bazować na opisie oznaczenia właściwego, z pominięciem odważania węgla aktywnego. Stosować ściśle te same ilości odczynników i roztworów. Oznaczenie wykonać tylko jeden raz. Liczbę jodową węgla aktywnego obliczyć ze wzoru:

$$LJ = \frac{(V_{slepa} - V_{ozn}) \times C_{tio} \times 126,92}{m}$$

Gdzie:

- $V_{slepa}$  – objętość r-ru tiosiarczanu sodu użytego w ślepej próbie (cm<sup>3</sup>)
- $V_{ozn}$  – objętość r-ru tiosiarczanu sodu użytego w oznaczeniu właściwym (cm<sup>3</sup>)
- $C_{tio}$  – miano r-ru tiosiarczanu sodu (mol/dm<sup>3</sup>)
- $m$  – naważka węgla aktywnego (g)
- 126,92 – masa 1 mola ( $\frac{1}{2}I_2$ ) jodu (g)

Liczbę jodową wyliczyć osobno dla każdego z przeprowadzonych oznaczeń właściwych. Wyniki uśrednić, biorąc pod uwagę tylko wartości różniące się nie więcej niż o 2,5% względem wyniku mniejszego. Wynik należy podać z dokładnością do **10 mg/g**

### **IV. Wykonanie sprawozdania**

Sprawozdanie powinno zawierać:

1. Podstawowe parametry prowadzonego procesu (surowiec, temperatury, czasy, przepływy)
2. Obliczony ubytek masy surowca w procesie aktywacji
3. Obliczoną liczbę adsorpcji jodu dla surowca i produktu aktywacji (osobne wartości dla „ślepej próby”, kolejnych miareczkowań i uśredniony wynik końcowy)
4. Zaobserwowane odstępstwa od procedury opisanej w instrukcji
5. Podsumowanie i wnioski

Wykorzystana literatura:

„Czysta energia, produkty chemiczne i paliwa z węgla – ocena potencjału rozwojowego”, pod red. T. Borowieckiego, J. Kijeńskiego, J. Machnikowskiego, M. Ściążko, IChPW, Zabrze 2008

Opracował:  
dr inż. Krzysztof Kierzek