

WPLYW WSPÓŁCZYNNIKA NASYCENIA PRZY ZASTOSOWANIU DO IMPREGNACJI KWASU FOSFOROWEGO NA STRUKTURĘ KAPILARNĄ OTRZYMYWANYCH WĘGLI AKTYWNYCH

Bogumił Perzyński, Ryszard Babicki

Instytut Technologii Drewna w Poznaniu

Zbadano, w jakim stopniu zmiana współczynnika nasycenia zmienia właściwości węgla aktywnych otrzymywanych z ligninocelulozy pofurfuralowej metodą impregnacyjną. Wykonano badania laboratoryjne stosując do impregnacji roztwór kwasu fosforowego, a do obróbki termicznej jednopółkowy piec z mieszkadłem.

WSTĘP

Publikacja nawiązuje do światowych nowości poznawczych poszukiwań optymalnych procesów technologicznych otrzymywania mikroporowatych węgla aktywnych metodą fizyko-chemiczną i jest wynikiem badań wykonanych w Instytucie Technologii Drewna w Poznaniu. Metoda umożliwia otrzymanie wysokiej jakości węgla aktywnych o rozbudowanych mikroporach przy zastosowaniu do aktywacji kwasu fosforowego. Praktyczne jej zastosowanie stanowi zagadnienie o dużym stopniu trudności technicznej i technologicznej wynikającej z wykonywania aparatury z wysokogatunkowej i drogiej stali kwasoodpornej oraz konieczności docelowego wykorzystania kwasu pozostałego po aktywacji.

Na podstawie wykonanych badań opracowano metodę aktywacji z kwasem fosforowym z jednoczesną utylizacją pozostałego po reakcji kwasu, który neutralizowano za pomocą NaOH i Na₂CO₃. Powstałe fosforany wydzielono przy użyciu frakcjonowanej krystalizacji. Metoda ma duże zastosowanie praktyczne w wyniku opracowania technologii bezodpadowego wytwarzania węgla aktywnych. Na to rozwiązanie Instytut uzyskał patent [5].

Tabela 1

Właściwości fizyczne i chemiczne użytej do badań dębowej lignionocelulozy pofurfuralowej
 Physico-chemical properties of oak postfurfural lignocellulose used during investigations

Właściwości fizyczne Physical properties				Właściwości chemiczne Chemical properties				
Skład granulometryczny Granulometric composition				Analiza elementarna Elementary analysis				
Średnica oczek sита w mm Sieve mesh				Zawartość popiołu Ash content				
1,20	1,02	0,75	0,49	0,25	0-0,25	N	C	H
12,80	2,00	7,80	8,60	21,30	47,50	% 0,16		
				1,55	50,66	5,29		

Tabela 2
 Fizyczno-chemiczne właściwości oraz wydajność węgla aktywnych, otrzymywanych w laboratoryjnym piecu jednopółkowym z dębowej ligninocelulozy pofurfuralowej, impregnowanej kwasem fosforowym. Temperatura załadunku do pieca 400°C. Czas obróbki termicznej 1 godzina
 Physico-chemical properties and yield of active carbons obtained in laboratory single-shelf furnace from oak postrufural lignocellulose impregnated with phosphoric acid. Furnace temperature 400°C. Time of thermal treatment 1 h

Wyszczególnienie Specification	Jednostka miary Unit of measure	Współczynnik nasycenia Impregnation ratio	
		1,0	0,5
Skład frakcyjny Fractional composition	$\varnothing > 1,25$ mm	91,0	86,93
	$\varnothing < 1,25$ mm	9,0	13,07
Masa nasypowa Bulk density	g/l	345,0	465,0
Liczba metylenowa Methylene number	ml	31	15
Temperatura zapłonu Ignition temperature	°C	282	339
Zawartość Content	popiołu ash	25,5	23,5
	części lotnych volatiles	15,56	13,43
	niełotnego węgla z wyliczenia fixed carbon	57,69	63,02
Wydajność suchego węgla w stosunku do suchego wsadu Yield of dry carbon in relation to dry charge	%	34,05	31,75
			0,25
			84,77
			15,23
			582,0
			7
			363
			31,0
			20,13
			48,87
			38,28

Tabela 3

Wartości parametrów charakteryzujących strukturę kapilarną węgla aktywnych otrzymanych przy różnym współczynniku nasycenia z dębowej ligninocelulozy pofurfuralowej zaimpregnowanej kwasem fosforowym (H_3PO_4). Temperatura załadunku do pieca 400°C. Czas obróbki termicznej — 1 godzina

Values of parameters characterizing the capillary structure of active carbon obtained in laboratory single-shelf furnace from oak postfurfural lignocellulose impregnated with phosphoric acid (H_3PO_4). Furnace temperature 400°C. Time of thermal treatment 1 h

Wyszczególnienie Specification	Jednostka miary Unit of measure	Współczynnik nasycenia Impregnation ratio		
		1,0	0,5	0,25
Gęstość rzeczywista $d_{\text{reze.}}$ Actual density	g/cm ³	1,768	1,644	1,809
Gęstość pozorna $d_{\text{poz.}}$ Apparent density	g/cm ³	0,678	1,006	1,081
Całkowita objętość porów $V_0 = 1/d_{\text{poz.}} - 1/d_{\text{reze.}}$ Total volume of pores	cm ³ /g	0,909	0,386	0,372
Porowatość $\epsilon = 1 - d_{\text{poz.}}/d_{\text{reze.}}$ Porosity	cm ³ /cm ³	0,617	0,388	0,402
Objętość porów dostępnych dla azotu $V_p + V_{\text{mik.}}$ Volume of pores accessible to nitrogen	cm ³ /g	0,739	0,203	0,026
Powierzchnia wiążąca BET S_{BET} Specific surface BET	m ² /g	1352,4	433,2	106,0

Objętość i powierzchnia właściwa porów w poszczególnych zakresach promieni Volume and specific surface of pores in particular ranges of pores radius	makropory macropores $r = 30 - 7500$ nm	objętość $V_{\text{mak}} = V_0 - (V_p + V_{\text{mik}})$ volume	cm ³ /g	0,170	0,182	0,346
		pow. właściwa S_{mak}^* specific surface	m ² /g	1,91	1,96	1,80
	pory przejściowe/ transient pores $r = 1,5 - 30,0$ nm	objętość V_p volume	cm ³ /g	0,118	0,017	0,013
		pow. właściwa S_p specific surface	m ² /g	87,8	11,4	5,6
	mikropory micropores $r < 1,5$ nm	objętość V_{mik} volume	cm ³ /g	0,621	0,186	0,013
		pow. właściwa S_{mik} spec. surface	m ² /g	1264,6	421,6	100,4
$V_{\text{mak}}, 100/V_0$			%	18,73	47,24	93,02
$V_p, 100/V_0$			%	12,98	4,41	3,49
$V_{\text{mik}}, 100/V_0$			%	68,29	48,27	3,49
$V_p, 100/(V_p + V_{\text{mak}})$			%	15,97	8,37	50,00
$V_{\text{mik}}, 100/(V_p + V_{\text{mak}})$			%	84,03	91,63	50,00
Sredni promień porów przejściowych Mean radius of transient pores $r_p = \frac{2V_p}{S_p} \cdot 10^3$			nm	2,69	2,98	4,64

* Powierzchnia właściwa mikroporów wyliczona na podstawie wyników badań penetrometrycznych (porozymetria rtęciowa)
Specific surface of micropores was calculated on the base of penetrometric test (mercury porosimetry)

METODYKA BADAŃ

Do badań użyto dębowej ligniny pofurfuralowej charakteryzującej się właściwościami przedstawionymi w tabeli 1. Badania przeprowadzono przy zastosowaniu jednopółkowego osiemnastocalowego pieca z mieszadłem firmy Nesa opisanego wcześniej [1, 2, 3]. Po osuszeniu surowca do wilgotności 8%, impregnowano go 50% wodnym roztworem kwasu fosforowego. Przyjęto trzy różne współczynniki nasycenia, charakteryzujące stosunek wagowy bezwodnego aktywatora do suchego surowca ligninocelulozowego: 1,0, 0,5 i 0,25. Po zaimpregnowaniu otrzymany produkt sezonowano i wygrzewano w temperaturze 105°C w ciągu 1 doby, a następnie granulowano za pomocą prasy ślimakowej, suszono i poddawano obróbce termicznej w zmiennej temperaturze [4]. Do obróbki stosowano piec stanowiący element znanego pieca Herreshoffa. Piec był wyposażony w aparaturę do pomiaru i rejestracji temperatury, regulacji składu gazów grzewnych i regulacji obrotów mieszadła. W celu uzyskania porównywalnych wyników prowadzono badania wpływu parametrów na właściwości węgla otrzymywanych w założonych dwóch wariantach obróbki termicznej przedstawionych w załączonych tabelach. Węgłe po aktywacji kwasem fosforowym neutralizowano 5% roztworem węglanu sodu, przemywano wodą do zaniku reakcji na środek impregnujący i neutralizujący. Następnie gotowe węgle po wysuszeniu w 105°C rozsegregowano na granule i frakcję pyłową, po czym przechowywano je w szczelnie zamkniętych słojach. Wytworzone w ten sposób węgle aktywne poddawano badaniom technicznym i prowadzono badania ich struktury kapilarnej.

Badania wykonano zgodnie z obowiązującymi w Polsce normami obejmując nimi oznaczenie zawartości pyłu, masy nasypowej, temperatury zapłonu, liczby metylenowej, zawartości popiołu i części lotnych. Badania struktury wykonano za pomocą aparatury firmy Carlo Erba, tj. porozymetru rtęciowego oraz sorptomatu. Oznaczanie gęstości rzeczywistej wykonano metodą piknometryczną przy użyciu cykloheksanu, a oznaczenie gęstości pozornej metodą rtęciową.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Wyniki badań zestawiono w tabelach 1-5. Z tabeli 1 wynika, że surowiec użyty do badań posiadał 47,5% składu granulometrycznego w przedziale wymiarowym 0-0,25 mm i zawierał małą zawartość popiołu, a wysoką zawartość węgla pierwiastkowego. Wyniki zestawione w tabelach 2-5 potwierdzają prognozy, że zmiana współczynnika nasycenia zdecydowanie zmienia właściwości węgla aktywnych otrzymanych z dębowej ligninocelulozy pofurfuralowej. Jak wynika z tabeli 2, wytrzymałość granul na obróbkę termiczno-mechaniczną maleje wraz ze zmniejszeniem współczynnika nasycenia. Masa

Tabela 4

Fizyczno-chemiczne właściwości oraz wydajności węgla aktywnych, otrzymanych w laboratoryjnym piecu jednopółkowym z dębowej lignocelulozy pofuralowej, impregnowanej kwasem fosforowym. Temperatura załadunku do pieca 350°C. Czas obróbki termicznej 2 godziny
 Physico-chemical properties and yield of active carbons obtained in laboratory single-shelf furnace from oak postrufural lignocellulose impregnated with phosphoric acid. Furnace temperature 350°C. Time of thermal treatment 2 h

Wyszczególnienie Specification	Jednostka miary Unit of measure	Współczynnik nasycenia Impregnation ratio	
		1,0	0,5
Skład frakcyjny Fractional composition	$\varnothing > 1,25$ mm	90,50	86,24
	$\varnothing < 1,25$ mm	9,50	13,76
Masa nasypowa Bulk density	g/l	343,0	477,0
Liczba metylenowa Methylene number	ml	31	20
Temperatura zapłonu Ignition temperature	°C	370	480
Zawartość Content	popiołu ash	17,79	16,48
	części lotnych volatiles	21,97	9,35
	niełotnego węgla z wyliczenia fixed carbon	53,71	74,27
Wydajność suchego węgla w stosunku do suchego wsadu Yield of dry carbon in relation to dry charge	%	33,54	34,49
			0,25
			68,75
			31,25
			463,0
			18
			480
			19,37
			17,92
			58,29
			23,42

Tabela 5

Wartości parametrów charakteryzujących strukturę kapilarną węgla aktywnych otrzymanych przy różnym współczynniku nasycenia z dębowej ligninocelulozy pofurfuralowej zaimpregnowanej kwasem fosforowym (H_3PO_4). Temperatura załadunku do pieca – 350°C. Czas obróbki termicznej – 2 godziny

Values of parameters characterizing the capillary structure of active carbon obtained in laboratory single-shelf furnace from oak postfurfural lignocellulose impregnated with phosphoric acid (H_3PO_4). Furnace temperature – 350°C. Time of thermal treatment 2 h

Wyszczególnienie Specification	Jednostka miary Unit of measure	Współczynnik nasycenia Impregnation ratio	
		1,0	0,5
Gęstość rzeczywista $d_{\text{rezn.}}$ Actual density	g/cm ³	1,994	1,713
Gęstość pozorna $d_{\text{poz.}}$ Apparent density	g/cm ³	0,678	1,006
Całkowita objętość porów $V_0 = 1/d_{\text{poz.}} - 1/d_{\text{rezn.}}$ Total volume of pores	cm ³ /g	0,973	0,410
Porowatość $\epsilon = 1 - d_{\text{poz.}}/d_{\text{rezn.}}$ Porosity	cm ³ /cm ³	0,660	0,413
Objętość porów dostępnych dla azotu $V_p + V_{\text{mik.}}$ Volume of pores accessible to nitrogen	cm ³ /g	0,860	0,217
Powierzchnia właściwa BET S_{BET} Specific surface BET	m ² /g	15500	921,1
			766,3

Objętość i powierzchnia właściwa porów w poszczególnych zakresach promieni Volume and specific surface of pores in particular ranges of pores radius	makropory macropores $r = 30 - 7500$ nm	objętość $V_{\text{mak.}} = V_0 - (V_p + V_{\text{mik.}})$ volume	cm ³ /g	0,113	0,195	0,329
		pow. właściwa $S_{\text{mak.}}^*$ specific surface	m ² /g	1,75	1,43	2,14
	pory przejściowe transient pores $r = 1,5 - 30,0$ nm	objętość V_p volume	cm ³ /g	0,119	0,023	0,016
		pow. właściwa S_p specific surface	m ² /g	94,1	23,3	10,9
	mikropory micropores $r < 1,5$ nm	objętość $V_{\text{mik.}}$ volume	cm ³ /g	0,742	0,194	0,323
		pow. właściwa $S_{\text{mik.}}$ spec. surface	m ² /g	14559	487,9	755,4
$V_{\text{mak.}} 100/V_0$			%	11,65	47,56	49,24
$V_p 100/V_0$			%	12,22	5,61	2,40
$V_{\text{mik.}} 100/V_0$			%	76,12	47,31	48,37
$V_p 100/(V_p + V_{\text{mak.}})$			%	13,84	10,60	4,72
$V_{\text{mik.}} 100/(V_p + V_{\text{mak.}})$			%	86,16	90,16	95,28
Sredni promień porów przejściowych Mean radius of transient pores $r_p = 2V_p \cdot 10^3 / S_p$			nm	2,53	2,58	2,94

* Powierzchnia właściwa mikroporów wyliczona na podstawie wyników badań penetrometrycznych (porozymetria rtęciowa)
Specific surface of micropores was calculated on the base of penetrometric test (mercury porosimetry)

nasypowa była największa przy najniższym współczynniku nasycenia. Liczba metylenowa uzyskała najwyższą wartość (31 ml) przy współczynniku nasycenia 1,0. Temperatura zapłonu wrażliwa do 363°C. Najniższą zawartość popiołu (23,5%) stwierdzono przy współczynniku nasycenia 0,5. Najwyższą zawartość węgla nielotnego wyliczonego otrzymano przy współczynniku nasycenia 0,5. Najwyższą wydajność suchego węgla (38,28%), w stosunku do suchego wsadu, uzyskano przy współczynniku nasycenia 0,25. Jak wynika z tabel 3-5, całkowita objętość mikroporów maleje, a gęstość rzeczywista rośnie wraz ze spadkiem współczynnika nasycenia. Całkowita objętość porów, porowatość i objętość porów dostępnych dla azotu oraz powierzchnia właściwa BET wykazały najwyższą wartość przy współczynniku nasycenia 1,0. Przy współczynniku nasycenia 0,25 na należyte rozbudowanie mikroporów wystarcza czas obróbki termicznej 1 godz.

Skutkiem prowadzonej aktywacji metodą impregnacyjną powstaje produkt uboczny w postaci znacznych ilości rozcieńczonych roztworów zawierających kwas fosforowy. Poprzez utylizację odpadów zawierających kwas fosforowy można otrzymać wybrane sole fosforowe, a poprzez frakcjonowaną krystalizację fosforany posiadające znaczenie handlowe. Sposób wytwarzania węgla aktywnego metodą impregnacyjną z jednoczesną utylizacją odpadowego kwasu fosforowego został opatentowany.

W podsumowaniu można stwierdzić, że:

1. Właściwości otrzymanych węgli aktywnych zmieniają się w zależności od wartości współczynnika nasycenia.
2. Zmniejszenie współczynnika nasycenia powoduje, że maleje całkowita objętość porów przejściowych i mikroporów.
3. Zawartość popiołu wyraźnie rośnie przy spadku współczynnika nasycenia, liczba metylenowa natomiast wyraźnie maleje.

LITERATURA

1. Babicki R., Perzyński B.: Trociny pełnowartościowy surowiec do produkcji węgla generatorem w piecach wielopółkowych. *Przemysł Drzewny* 1987, R. 38, nr 4, s. 12-14.
2. Perzyński B., Babicki R.: Wpływ współczynnika nasycenia na strukturę kapilarną węgla aktywnych otrzymywanych metodą chloro-cynkową. *Fol. For. Pol.* 1984, Seria B, z. 15, s. 89-98.
3. Perzyński B.: Regeneracja węgla aktywnych w przemyśle spożywczym. *Przemysł Drzewny* 1990, R. 41, nr 9-10, s. 55-57.
4. Perzyński B.: Bezodpadowa metoda otrzymywania mikroporowatych węgli aktywnych przy zastosowaniu kwasu fosforowego. *Materiały z Dorocznego Zjazdu Naukowego Polskiego Towarzystwa Chemicznego*. Kraków, 4-7 września 1991, z. 1, s. 221.
5. Patent. Polska, nr 96334. Sposób wytwarzania węgla aktywnych z materiałów lignocelulozowych. Instytut Technologii Drewna, Polska. Współtw.: R. Babicki, B. Perzyński, opubl. 15.03.79.

EFFECT OF THE IMPREGNATION COEFFICIENT AT THE APPLICATION
TO THE IMPREGNATION PHOSPHORIC ACID UPON THE CAPILAR
STRUCTURE OF OBTAINED ACTIVE CARBONS

Summary

In the paper contained are results of the studies made in Institute of Wood Technology and it is linked to the world science novelties of the quest for the optimum technological processes of production of active carbons with the physico-chemical method. Laboratory studies have had been made with the application for impregnation the solution of phosphoric acid and for thermal processing single – shelf furnance with the mixer.

It has been studied to what extent the change of value the coefficient of impregnation defines properties of active carbons obtained from oak postfurfural cellulose with the use of impregnation method. The studies confirmed of deciding effect of impregnation coefficient upon the change of properties of the active carbons obtained with this method. Decrease of the value of impregnation coefficient causes drop of capillars volume and transient pores, and lowering value of the methylene number and increase of ash content. The method of production of active carbons with the impregnation method with simultaneous use of residual phosphoric acid has been patented.

Transl. by St. Splawa-Neyman

Adres autorów:
Prof. dr hab. Bogumił Perzyński
Prof. zw. dr hab. Ryszard Babicki
Instytut Technologii Drewna
ul. Winiarska 1, 60-654 Poznań