

WPLYW WSPÓŁCZYNNIKA NASYCENIA NA STRUKTURĘ KAPILARNĄ WĘGLI AKTYWNYCH OTRZYMANYCH METODĄ CHLOROCYNKOWĄ

Bogumił Perzyński, Ryszard Babicki

Instytut Technologii Drewna w Poznaniu

Dyrektor Instytutu: prof. dr hab. Ryszard Babicki

Zbadano, w jakim stopniu zmiana współczynnika nasycenia zmienia właściwości węgla aktywnych otrzymywanych z ligninocelulozy pofurfuralowej metodą impregnacyjną. Wykonano badania laboratoryjne stosując do impregnacji roztwór chlorku cynku oraz do obróbki termicznej jednopółkowy piec z mieszałem.

WSTĘP

Racjonalny dobór węgla aktywnych winien być oparty na optymalnym wykorzystaniu ich właściwości fizykochemicznych, w powiązaniu z określonym zastosowaniem węgla [2, 16, 18]. Wynika to z faktów, że produkcja węgla aktywnych jest bardzo materiałochłonna, energochłonna i kosztowna i że nie dla każdego celu muszą być stosowane drogie węgle o najwyższej jakości. W wielu wypadkach założony cel można osiągnąć stosując węgle aktywne jakościowo gorsze, a jednocześnie tańsze [1, 3, 9].

Dobór i przydatność węgla aktywnych zależy przede wszystkim od ich tekstury — przy czym główną rolę odgrywa udział mikroporów i porów przejściowych w ogólnej objętości i powierzchni porów [6, 10, 11, 13, 17].

Celem przedstawionej pracy jest wykazanie wpływu wielkości współczynnika nasycenia na właściwości, a przede wszystkim na strukturę kapilarną węgla aktywnych otrzymywanych z dębowej ligninocelulozy pofurfuralowej.

— 6 Spillane fan VRU-11-63-30H2, 2 — Venturi tube, 3 — membrane valve, 4 — burner, 5 — combustion chamber, 6 — device for cover lifting, 7 — reaction chamber, 8 — stirrer, 9 — isolated pipe for vapors offtake, 10 — Honeywell's temperature recorder

METODYKA BADAŃ

Wykorzystując uprzednio wykonane w Instytucie Technologii Drewna w Poznaniu badania [14, 15], wytypowano jako surowiec do aktywacji dębową ligninocelulozę pofurfuralową [7], stanowiącą uciążliwy odpad przy produkcji furfuralu w Bydgoskich Zakładach Przemysłu Sklejek i Chemicznego Przerobu Drewna. Charakterystykę tego surowca przedstawiono w tabeli 1.

Po osuszeniu surowca do wilgotności 8%, impregnowano go 37-procentowym wodnym roztworem chlorku cynku. Przyjęto trzy różne współczynniki nasycenia, charakteryzujące stosunek wagowy bezwodnego aktywatora do suchego surowca ligninocelulozowego: 1,0, 0,5 i 0,25. Po zaimpregnowaniu, otrzymany półprodukt sezonowano i wygrzewano w temperaturze 105°C w ciągu jednej doby, a następnie granulowano za pomocą prasy ślimakowej, suszono i poddawano obróbce termicznej w temperaturze do 600°C. Do obróbki termicznej stosowano laboratoryjny piec jednopółkowy z mieszałem, przedstawiony na rysunku 1, stanowiący element znanego pieca Herreshoffa. Piec ten był wyposażony w aparaturę do pomiaru i rejestracji temperatury, regulacji składu gazów grzewczych i regulacji obrotów mieszała.

W celu uzyskania możliwie reprezentatywnych wyników, prowadzono badania wpływu wybranych parametrów na właściwości węgla otrzymywanych w założonych dwóch wariantach obróbki termicznej, a mianowicie:

- temp. załadunku do pieca 350°C, czas obróbki term. 2 godz.
- temp. załadunku do pieca 400°C, czas obróbki term. 1 godz.

Przyjęte wartości czasu obróbki termicznej dla każdej temperatury załadunku zostały ustalone na podstawie wyników doświadczeń wstępnych [14, 15].

Dla wszystkich prób przyjęto stałe ustawienie zaworu membranowego i takie regulowanie dopływu gazu do komory spalania, aby utrzymać stały skład spalin oraz równomierny wzrost temperatury.

Po wydobyćiu z pieca węgle studzono w hermetycznie zamkniętych metalowych puszkach. Węgle po obróbce termicznej przemywano wodą, po czym gotowano w 1 n roztworze kwasu solnego do całkowitego usunięcia cynku metalicznego. Pozostały w węglu kwas neutralizowano 5-procentowym roztworem węglańu sodu i przemywano wodą do zaniku reakcji na chlorek cynku i środek neutralizujący. Następnie gotowe węgle, suszone w temperaturze 105°C, rozsegregowywano na granule i frakcję pyłową, po czym przechowywano w szczelnie zamkniętych słojach.

Wytworzone w ten sposób węgle aktywne poddawano badaniom technicznym, po czym prowadzono badania ich struktury kapilarnej. Badania techniczne wykonano zgodnie z obowiązującymi w Polsce normami, obejmując nimi oznaczenia: 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 typu 70 H oraz sorptomatu model 1800 [4, 5, 8]. Oznaczanie gęstości rzeczywistej wykonano metodą piknometryczną przy użyciu cykloheksanu, a oznaczenia gęstości pozornej metodą rtęciową. Oznaczenia te wykonano według metody ustalonej przez Centrum Koordynacyjne Krajów RWPG [12].

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Użyty do badań surowiec charakteryzował się niską zawartością popiołu stosunkowo wysoką zawartością węgla pierwiastkowego.

Jak wynika z tabel 2 i 3 otrzymywane granule wykazywały stosunkowo dużą wytrzymałość termiczno-mechaniczną, a wielkość współczynnika nasycenia miała na to minimalny wpływ. Zawartość frakcji drobnej o średnicy poniżej 1,25 mm w otrzymywanych węglach wynosiła od 0 do 8,25%.

Masa nasypowa była najmniejsza dla najwyższego współczynnika nasycenia, największa natomiast przy współczynniku nasycenia 0,5.

Liczba metylenowa była najwyższa przy współczynniku nasycenia 1,0. Temperatura zapłonu obniżała się wraz ze zmniejszaniem współczynnika

Tabela 2

Właściwości i wydajność węgla aktywnych otrzymanych z dębowej ligninocelulozy pofurfuralowej impregnowanej chlorkiem cynku. Temperatura załadunku do pieca — 400°C. Czas obróbki termicznej 1 godz.

Properties and yield of active carbon obtained from oak postfurfural lignocellulose impregnated with zine chloride. Furnace temperature — 400°C. Time of heat treatment — 1 h

Wyszczególnienie Specification	Jedn. miary Unit of measure	Współczynnik nasycenia Impregnation ratio		
		1,0	0,5	0,25
Skład frakcyjny Fractional composition				
$\varnothing > 1,25$ mm	%	96,12	91,75	93,92
$\varnothing < 1,25$ mm	%	3,88	8,25	6,08
Masa nasypowa Bulk density	g/l	342,0	503,0	482,0
Liczba metylenowa Methylene number	ml	27	11	0
Temperatura zapłonu Ignition temperature	°C	329	274	233
Zawartość — Content				
popiołu — ash	%	2,76	5,24	8,67
nielotnego węgla z wyliczenia fixed carbon	%	84,43	75,05	74,13
części lotnych — volatiles	%	12,81	19,71	17,20
Wydajność suchego węgla, w stosunku do suchego wsadu	%	23,24	37,27	35,36
Yield of dry carbon in relation to dry charge				

Tabela 3

Właściwości i wydajność węgla aktywnych otrzymywanych z dębowej ligninocelulozy pofurfuralowej impregnowanej chlorkiem cynku. Temperatura załadunku do pieca 350°C. Czas obróbki termicznej 2 godz.

Properties and yield of active carbon obtained from oak postfurfural lignocellulose impregnated with zinc chloride. Furnace temperature — 350°C. Time of heat treatment — 2 h

Wyszczególnienie Specification	Jedn. miary Unit of measure	Współczynnik nasycenia Impregnation ratio		
		1,0	0,5	0,25
Skład frakcyjny — Fractional composition				
$\varnothing > 1,25$ mm	%	100,00	98,17	95,34
$\varnothing < 1,25$ mm	%	0,00	1,83	4,66
Masa nasypowa Bulk density	g/l	325,0	507,0	470,0
Liczba metylenowa Methylene number	ml	30	11	0
Temperatura zapłonu Ignition temperature	°C	317	281	252
Zawartość — Content				
popiołu — ash	%	2,72	6,56	9,03
niełotnego węgla z wyliczenia fixed carbon	%	84,93	77,50	78,00
części lotnych — volatiles	%	12,35	15,94	12,31
Wydajność suchego węgla w stosunku do suchego wsadu Yield of dry carbon in relation to dry charge	%	19,22	32,81	32,85

nasycenia. Zawartość popiołu była przy współczynniku nasycenia 1,0 niska i wynosiła około 2,7%. Również przy współczynniku nasycenia 0,5 była ona stosunkowo niska, i wynosiła w zależności od temperatury załadunku do pieca i czasu obróbki termicznej od 5,24 do 6,56%. Najwyższą zawartość popiołu: 8,7 - 9,0% wykazywały węgle przy najniższym współczynniku nasycenia — 0,25.

Dla współczynnika nasycenia 1,0 zawartość części lotnych w węglach otrzymywanych przy użyciu chlorku cynku była prawie jednakowa dla 1 i 2-godzinnej obróbki termicznej. Dla tego samego współczynnika nasycenia wydajność suchego węgla w stosunku do suchego wsadu była niższa niż przy współczynnikach 0,5 i 0,25.

W tabelach 4 i 5 zestawiono wyniki obrazujące wpływ współczynnika nasycenia na wskaźniki struktury kapilarnej węgla aktywnych. Jak wynika z danych tych tabel, gęstość rzeczywista, całkowita objętość porów i porowatość węgla otrzymanych w czasie 1 i 2-godzinnej obróbki termicznej były znacznie wyższe przy współczynniku nasycenia 1,0 niż dla niższych współczynników nasycenia, natomiast, gęstość pozorna malała wraz ze zwiększaniem współczynnika nasycenia.

Tabela 4

Wartości parametrów charakteryzujących strukturę kapilarną węgla aktywnych otrzymanych przy różnym współczynniku nasycenia z dębowej ligninocelulozy pofurfuralowej zaimpregnowanej ZnCl_2 . Temperatura załadunku do pieca — 400°C . Czas obróbki termicznej — 1 godz.

Values of parameters characterizing the capillary structure of active carbon obtained from oak postfurfural lignocellulose impregnated with ZnCl_2 at various impregnation ratios.

Furnace temperature — 400°C . Time of heat treatment — 1 h

Wyszczególnienie Specification			Jedn. miary Unit of measure	Współczynnik nasycenia Impregnation ratio		
				1,0	0,5	0,25
Gęstość rzeczywista d_{rzecz} — Actual density			g/cm^3	1,629	1,607	1,387
Gęstość pozorna d_{poz} — Apparent density			g/cm^3	0,656	0,924	0,934
Całkowita objętość porów $V_0 = 1/d_{poz} - 1/d_{rzecz}$ Total volume of pores			cm^3/g	0,910	0,460	0,350
Porowatość $\varepsilon = 1 - d_{poz}/d_{rzecz}$ — Porosity			cm^3/cm^3	0,597	0,425	0,327
Objętość porów dostępnych dla azotu $V_p + V_{mik}$ Volume of pores accessible to nitrogen			cm^3/g	0,609	0,344	0,086
Powierzchnia właściwa BET — Specific surface BET			m^2/g	1423,5	923,7	161,0
Obj. i pow. właściwa porów w poszczególnych zakresach promieni porów Volume and spec. surface of pores in particular ranges of pores radius	makropory macropores $r = 30 - 7500 \text{ nm}$	objętość $V_{mak} = V_p +$ volume — $(V_p + V_{mik})$	cm^3/g	0,301	0,116	0,264
		pow. właściwa S_{mak}^* spec. surface	m^2/g	2,02	1,76	2,44
	pory przejść. medial pores $r = 1,5 - 30 \text{ nm}$	objętość V_p volume	cm^3/g	0,040	0,020	0,031
		pow. właściwa S_p specific surface	m^2/g	31,5	13,3	14,9
	mikropory micropores $r < 1,5 \text{ nm}$	objętość V_{mik} volume	cm^3/g	0,569	0,324	0,055
		pow. właściwa S_{mik} specific surface	m^2/g	1392,0	910,4	146,1
$V_{mak} \times 100/V_0$			%	33,08	25,22	75,47
$V_p \times 100/V_0$			%	4,40	4,35	8,86
$V_{mik} \times 100/(V_p + V_{mik})$			%	93,43	94,19	63,95
$V_p \times 100/(V_p + V_{mik})$			%	6,57	5,81	36,05
Średni promień porów przejściowych Mean radius of medial pores			nm	2,54	3,01	4,16
$r_p = \frac{2V_p}{S_p} \times 10^3$						

* Powierzchnia właściwa makroporów wyliczona na podstawie wyników badań penetrometrycznych (porozymetria rtęciowa) — Specific surface of macropores was calculated on the basis of penetrometric test (mercury porosimetry)

Objętość porów dostępnych dla azotu, powierzchnia właściwa BET, objętość i powierzchnia mikroporów malały wraz ze zmniejszaniem współczynnika nasycenia. Przy niższych współczynnikach nasycenia, czas obróbki termicznej miał wpływ na objętość porów dostępnych dla azotu, powierzchnię właściwą BET oraz objętość i powierzchnię właściwą mikroporów.

Tabela 5

Wartości parametrów charakteryzujących strukturę kapilarną węgla aktywnych otrzymanych przy różnym współczynniku nasycenia z dębowej ligninocelulozy pofurfuralowej; zaimpregnowanej ZnCl_2 . Temperatura załadunku do pieca — 350°C . Czas obróbki termicznej — 2 godziny.

Values of parameters characterizing the capillary structure of active carbon obtained from oak postfurfural lignocellulose impregnated with ZnCl_2 at various impregnation ratios.

Furnace temperature — 350°C . Time of heat treatment — 2 h

Wyszczególnienie Specification			Jedn. miary Unit of measure	Współczynnik nasycenia Impregnation ratio		
				1,0	0,5	0,25
Gęstość rzeczywista d_{rzecz} — Actual density			g/cm ³	1,673	1,667	1,394
Gęstość pozorną d_{poz} — Apparent density			g/cm ³	0,686	0,882	0,882
Całkowita objętość porów $V_o = 1/d_{poz} - 1/d_{rzecz}$ Total volume of pores			cm ³ /g	0,860	0,534	0,426
Porowatość $\varepsilon = 1 - d_{poz}/d_{rzecz}$ — Porosity			cm ³ /cm ³	0,590	0,471	0,368
Objętość porów dostępnych dla azotu $V_p + V_{mik}$ Volumen of pores accesible to nitrogen			cm ³ /g	0,562	0,339	0,222
Powierzchnia właściwa BET — Specific surface BET			m ² /g	1380,8	830,0	544,8
Obj. i pow. właściwa porów w poszczególnych zakresach promieni porów Volume and specific surface of pores in particular ranges of pores radius	makropory macropores $r = 30-7500 \text{ nm}$	obj. $V_{mak} = V_o - (V_p + V_{mik})$ volume	cm ³ /g	0,298	0,195	0,194
		pow. właściw. S_{mak} * specific surface	m ² /g	1,9	2,2	2,6
	pory przejśc. medial pores $r = 1,5-30 \text{ nm}$	objętość V_p volume	cm ³ /G	0,064	0,039	0,018
		pow. właściwa S_p specific surface	m ² /g	42,9	27,3	12,3
	mikropory micropores $r < 1,5 \text{ nm}$	objętość V_{mik} volume	cm ³ /g	0,498	0,300	0,204
		pow. właściwa S_{mik} specific surface	m ² /g	1337,9	802,7	532,8
	$V_{mak} \times 100/V_o$		%	34,65	36,52	46,79
	$V_p \times 100/V_o$		%	7,44	7,31	4,32
	$V_{mik} \times 100/V_o$		%	57,91	56,19	48,94
	$V_p \times 100/(V_p + V_{mik})$		%	11,39	11,50	8,11
$V_{mik} \times 100/(V_p + V_{mik})$		%	88,61	88,50	91,89	
Średni promień porów przejściowych Mean radius of medial pores			nm	2,98	2,86	2,93
$r_p = \frac{S V_p}{S_p} \times 10^3$						

* Powierzchnia właściwa makroporów wyliczona na podstawie wyników badań penetrometrycznych (porozymetria rtęciowa) — specific surface of macropores was calculated on the basis of penometric test (mercury porosimetry)

Przy współczynniku nasycenia 0,25 i 1-godzinnej obróbce termicznej objętość porów dostępnych dla azotu była bardzo niska. Należy sądzić, że dla tak niskiego współczynnika nasycenia 1-godzinna obróbka termiczna nie wystarcza do należytej rozbudowy porów dostępnych dla azotu.

Objętość i powierzchnia właściwa makroporów otrzymywanych węgla charakteryzowały się niskimi wartościami. Objętość i powierzchnia właściwa porów przejściowych we wszystkich przypadkach wzrastały wraz z przedłużaniem czasu obróbki termicznej.

WNIOSKI

Wyniki badań dają podstawę do sformułowania następujących stwierdzeń i wniosków:

1. Zmiana współczynnika nasycenia w badanym zakresie zdecydowanie zmienia właściwości uzyskiwanych węgla aktywnych.
2. Całkowita objętość kapilar i porów przejściowych w węglach maleje wraz ze zmniejszaniem współczynnika nasycenia.
3. Zawartość popiołu wyraźnie wzrasta wraz ze zmniejszaniem współczynnika nasycenia, natomiast gęstość rzeczywista maleje.
4. Przy niższym współczynniku nasycenia czas obróbki termicznej w większym stopniu wpływa na właściwości otrzymywanych węgla aktywnych niż przy wyższych współczynnikach.

Praca wpłynęła do Redakcji w styczniu 1983

LITERATURA

1. Babicki R., Krajewski A., Perzyński B.: Współczesne poglądy na budowę, otrzymywanie i zastosowanie węgla aktywnych. Pr. Ośr. Bad.-Rozw. Przem. Drzew. Ored 1976, 22/23: 48 - 55
2. Babicki R., Perzyński B.: Połączenie uglija iz melkich drevesnych otchodow. Chim. Drev. 1978, 4: 93 - 98
3. Bailleul G.: Aktive Kohle und ihre industrielle Verwendung. Stuttgart 1962
4. Carbon adsorption handbook. Ann Arbor: Ann Arbor Science Publishers Inc. 1978
5. Cristea I., Lupu I., Florea E.: Carbunii activi obtinuti din reumegus de lemn. Bul. Inst. P. Brasov. Ser. B. Econ. For. 1968 10: 379 - 386
6. Dubinin M. M.: Adsorpcja i porowatość. Warszawa, WAT, Warszawa 1975
7. Fica J.: Badania wstępne nad aktywacją strużki pofurfuralowej. Koks 1970, 15, 11: 330 - 332
8. Fica J.: Badania nad wpływem sposobu aktywacji na własności fizyko-chemiczne i strukturalne węgla aktywnych formowanych. 1972 maszyn. Rozprawa doktorska. Politechnika Wrocławska, Wrocław
9. Fica J.: Zastosowanie węgla aktywnych do uzdatniania wody do picia. Konferencja techniczna, Poznań 06.05.1974. Warszawa: Centrum Techniki Komunalnej, 1974: 55 - 60
10. Fica J., Korta A., Lasoń M.: Struktura kapilarna wybranych gatunków węgla aktywnych. Koks 1970, 15, 11: 313 - 316
11. Kreiner K., Lasoń M.: Własności sorpcyjne wybranych gatunków węgla aktywnych. Koks 1973, 18, 8/9: 228 - 234

12. Operativno-informacionnye materialy koordinacionnogo centra. Vyp. 10. Unificirovannye metodiki. Novosibirsk 1979
13. Ościk J.: Adsorpcja. Warszawa, PWN 1979
14. Perzyński B.: Opracowanie technologii aktywacji chemicznej drobnych odpadów lignocelulozowych. 1975 maszynopis. Instytut Technologii Drewna, Poznań
15. Perzyński B.: Opracowanie technologii produkcji formowanych węgla aktywnych w piecu wielopółkowym. 1978 maszynopis. Instytut Technologii Drewna, Poznań
16. Perzyński B., Babicki R.: Piece typu Herreshoffa do produkcji węgla drzewnych i aktywnych. Przem. Drzew. Ored 1978, 29, 3: 24 - 26
17. Siedlewski J., Majewski R.: Badania nad otrzymywaniem węgla aktywowanych o różnej strukturze porowatej. Przem. Chem. 1969, 48, 6: 360 - 363
18. Smišek M., Černý S.: Active Carbon. Amsterdam: Elsevier Publ. 1970: 55 - 70

Богумил Перзыньски, Рышард Бабицки

ВЛИЯНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА НАСЫЩЕНИЯ НА КАПИЛЛЯРНУЮ СТРУКТУРУ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ, ПОЛУЧАЕМЫХ ХЛОРЦИНКОВЫМ СПОСОБОМ

Резюме

Проведены лабораторные исследования по получению активных углей хлорцинковым способом (пропиточным) из дубового целлюлозигнина после выделения фурфурола. Приняты следующие коэффициенты насыщения: 1,0; 0,5 и 0,25. Термическая обработка произведена в одноэтажной печи, оснащенной мешалкой.

Проведенные исследования позволили сформулировать следующие выводы:

- изменение коэффициента насыщения в исследуемом объеме резко изменяет свойства полученных углей,
- полный объем капилляров и промежуточных пор углей уменьшается со снижением коэффициента насыщения,
- содержание золы заметно возрастает со снижением коэффициента насыщения, а фактическая плотность уменьшается,
- при низком коэффициенте насыщения длительность термической обработки в большей степени влияет на свойства получаемых активных углей, чем при более высоких коэффициентах.

Bogumił Perzyński, Ryszard Babicki

EFFECT OF THE IMPREGNATION RATIO WITH ZINC-CHLORIDE SOLUTION ON THE CAPILLARY STRUCTURE OF ACTIVE CARBONS OBTAINED BY THIS METHOD

Summary

The paper contains results of the laboratory investigations concerning production of active carbons from oak postfurfural lignocellulose impregnated with various zinc-chloride solutions. The following impregnation ratios of zinc-chloride were used: 1.0,

0.5 and 0.25. Thermal treatment of the impregnated material was carried out with the use of a single-hearth furnace.

The following general conclusions may be drawn from this study:

- changes of the impregnation ratios in the range of the investigation are strongly related to the properties of obtained active carbons,
- total volume of capillaries and transient pores in carbons obtained decreases with the diminution of the impregnation ratio,
- the ash content increases distinctly with decreasing the impregnation ratio while the specific density of active carbons really decreases,
- the lower is the impregnation ratio the greater is the effect of thermal treatment of the processed material on the properties of active carbons produced.

Trans. 12 B. Adamczak