

MOŻLIWOŚĆ OTRZYMYWANIA WĘGLA AKTYWNEGO Z ODPADU STAŁEGO PO HYDROLIZIE PESTEK OLIWKOWYCH

*Krzysztof Babel, Zdzisław Czechowski, Marek Kiełczewski,
Roman Zakrzewski*

Instytut Chemicznej Technologii Drewna Akademii Rolniczej w Poznaniu

Wykonano badania wstępne nad wykorzystaniem odpadu stałego z hydrolizy pestek z oliwek tunezyjskich do otrzymywania ziarnowego adsorbentu węglowego. Otrzymane z tego surowca półkoksy aktywowano metodą fizykochemiczną.

WPROWADZENIE DO ZAGADNIENIA

Szybki rozwój wielu gałęzi przemysłu, chemizacja rolnictwa wraz z zastosowaniem wielu nowych środków ochrony roślin z jednej strony oraz nadanie odpowiedniej rangi zagadnieniom związanym z ochroną środowiska człowieka z drugiej spowodują niewątpliwie zapotrzebowanie na węgle aktywne, które w ostatnich latach nabrały szczególnego znaczenia jako adsorbenty, a także nośniki katalizatorów. Należy podkreślić, iż prowadzenie procesów sorpcyjnych lub katalitycznych, np. w fazie fluidalnej [1, 4, 5, 7], wymaga stosowania specjalnych węgli aktywnych o dużej wytrzymałości termicznej, chemicznej, a przede wszystkim mechanicznej. Oprócz wymienionych właściwości istotną rolę odgrywa dobrze rozwinięta powierzchnia wewnętrzna, charakter struktury porowatej i chemiczna budowa powierzchni.

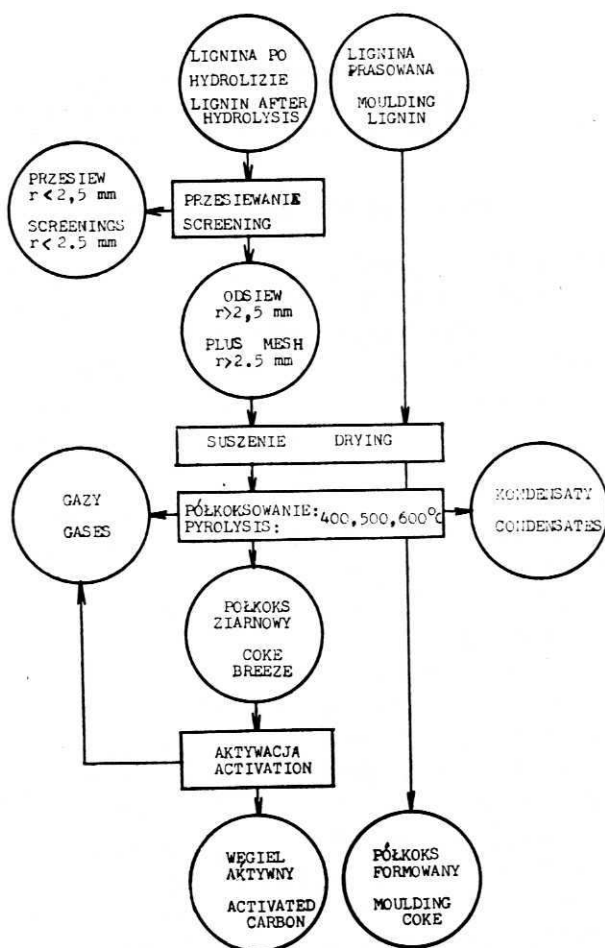
Obecnie obserwuje się w całym świecie wzrost popytu na węgle aktywne w ogóle oraz na węgle o właściwościach specjalnych przeznaczone do ściśle określonych zastosowań. Zasoby surowców przeznaczonych dotychczas do produkcji tych węgli są ograniczone i dlatego podejmuje się próbę znalezienia nowych materiałów. Przykładem mogą być badania nad otrzymaniem węgli aktywnych, np. z pestek oliwek czy pestek śliwek [3, 6]. Stwierdzono także, że odpadowa lignina, tworząca się w procesie przemysłowego otrzymywania furfuralu na drodze hydrolizy pestek oliwkowych, zawiera znaczne ilości substancji organicznej mogącej stanowić odpowiedni materiał wyjściowy do otrzymywania półkoksów i węgla aktywowanego.

Celem zatem przeprowadzonych badań było określenie możliwości zwęglania odpadowej ligniny, powstającej w wyniku hydrolizy tunezyjskich pestek oliwkowych, oraz próba otrzymania z nich materiału sorpcyjnego.

METODYKA BADAŃ

SUROWIEC DO BADAŃ I JEGO OBRÓBKA TERMICZNA

Surowiec do badań stanowił odpad stały z przemysłowego procesu hydrolizy pestek oliwek tunezyjskich. Z materiału tego wydzielono frakcję o wymiarach 2,5 - 4,0 mm, która była przedmiotem dalszych badań. Badania te zrealizowano, opierając się na schemacie przedstawionym na



Rys. 1. Schemat technologiczny badań
Fig. 1. Technological diagram of the studies

rys. 1. Obejmowały one określenie podstawowych właściwości fizykochemicznych, analizę termiczną, która stanowiła podstawę do ustalenia parametrów obróbki termicznej, oraz rozkład termiczny w zmiennych warunkach. Dane z tych doświadczeń zawierają tabele 1 i 2 oraz krzywe na rys. 2.

Tabela 1-Table 1

Wydajność podstawowych produktów termolizy odpadu stałego po hydrolizie pestek oliwkowych
Yield of the basic products of thermolysis of solid waste from olive stones hydrolisis

Surowiec Material	Temperatura końcowa procesu Final temperature of thermolysis	Wydajność produktów termolizy (% mas) Yield of thermolysis products (% of mass)		
		Półkoks Semi-coke	Kondensat ciekły Liquid condensate	Gazy + straty Gases + losses
Lignina z oliwek frakcja $r > 2.5$ mm	400	56,7	28,9	14,4
Lignin from olives fraction above 2,5 mm	500	51,1	29,9	19,0
	600	46,4	32,5	21,1
Lignina z oliwek granulat 10 mm	550	41,8	37,8	20,4
Lignin from olives granular product 10 mm				

Tabela 2-Table 2

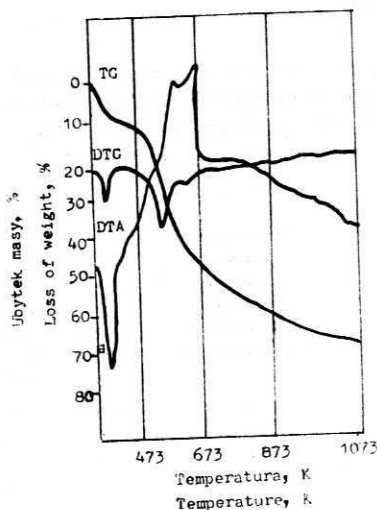
Niektóre właściwości fizykochemiczne i elementy struktury kapilarnej półkoksów
Some physico-chemical properties and elements of capillary structure of semi-cokes

Próbka Staple	Tempe- ratura końco- wa pro- cesu Final tempera- ture of thermo- lysis	Zawartość—Content			Masa nasy- powa Bulk density kg/m³	Nasią- kliwość wodna Water absor- ptioity cm³/g	Objętość porów (cm³/g) o promieniach (nm) Volume pores (cm³/g) with radii (nm)			
		Popiół Ash %	Części lotne Volatile matter %	Węgiel czysty Pure ca- rbon %			r 7,5 — 100	r 100— 7500	powyżej 7500 abowe 7500	Suma Sum
Półkoks ziarnisty Granular semi-coce	400	7,8	23,9	68,3	37,8	0,78	0,32	0,61	0,02	0,95
	500	8,6	19,9	71,5	391	0,83	0,31	0,58	0,02	0,91
	600	9,2	11,5	79,3	398	0,86	0,24	0,47	0,03	0,74
Granulat Granular product	600	36,3	11,9	51,8	679	0,51	0,23	0,41	0,49	1,19

PRÓBY AKTYWACJI PÓLKOKSÓW I OKREŚLENIE STRUKTURY KAPILARNEJ AKTYWATÓW

Aktywację półkoksów wykonano metodą fizykochemiczną, stosując jako czynnik aktywujący parę wodną w ilościach 2,6 - 2,9 g/h, przy czasie aktywacji 45 - 75 min i temperaturze końcowej 820 - 850°C. Opera-

cję tę wykonano w urządzeniu, którego schemat przedstawiono na rys. 3. W otrzymanych próbkach karbonizatów i węgla aktywnych wyznaczono niektóre właściwości fizykochemiczne oraz podstawowe elementy struktury kapilarnej, jak powierzchnie i objętości porów oraz ich rozdział, jako funkcję promieni. Pomiary te wykonano metodą porozymetryczną,



Rys. 2. Przebieg krzywych: termograwimetrycznej (TG), różnicowej termograwimetrycznej (DTA) w czasie analizy termicznej pozostałości po hydrolizie pestek oliwki (atmosfera-hel, szybkość grzania 3 deg/60 s.)

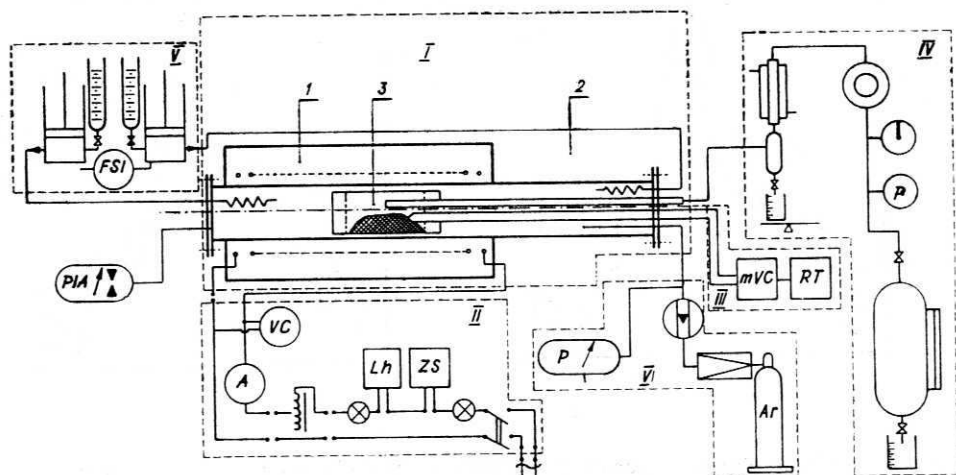
Fig. 2. The course of the following curves: thermogravimetric (TG) and differential thermogravimetric (DTA) during the thermal analysis of the residue left from olive stones hydrolysis (atmosphere-helium, heating rate — 3 deg/60 s.)

wykorzystując do tego celu porozymetr firmy Carlo Erba. Zasady tej metody opisano wcześniej [2]. Wyniki pomiarów i obliczeń przedstawiono w tabelach 2 i 3 oraz na rys. 4.

PODSUMOWANIE WYNIKÓW PRACY

Rysunek 2 obrazuje przebieg termicznego rozkładu badanego surowca w środowisku gazu obojętnego. Z przebiegu krzywej termogravimetrycznej stwierdzono 70-procentowy ubytek masy próbki w temperaturze 800°C. Zaobserwowano ponadto na różnicowej krzywej termoanalitycznej, iż zakres aktywnej termolizy mieści się w przedziale 260–400°C, sugerując to, iż końcowa temperatura termolizy powinna wynosić co najmniej 400°C.

W tabeli 1 przedstawiono wyniki z procesu termolizy odpadu stałego z hydrolizy pestek oliwkowych frakcji ligniny o wymiarach powyżej 2,5 mm oraz ligniny zgranulowanej. Z danych tych wynika, iż wydajności półkoksów (46 - 56%) znacznie przewyższają wydajności półkoksów z termolizy, m. in. drewna gatunków twardych (buk, brzoza 31%). Odwrotną zależność zaobserwowano w odniesieniu do produktów ciekłych



Rys. 3. Schemat zestawu laboratoryjnego do aktywacji karbonizatów

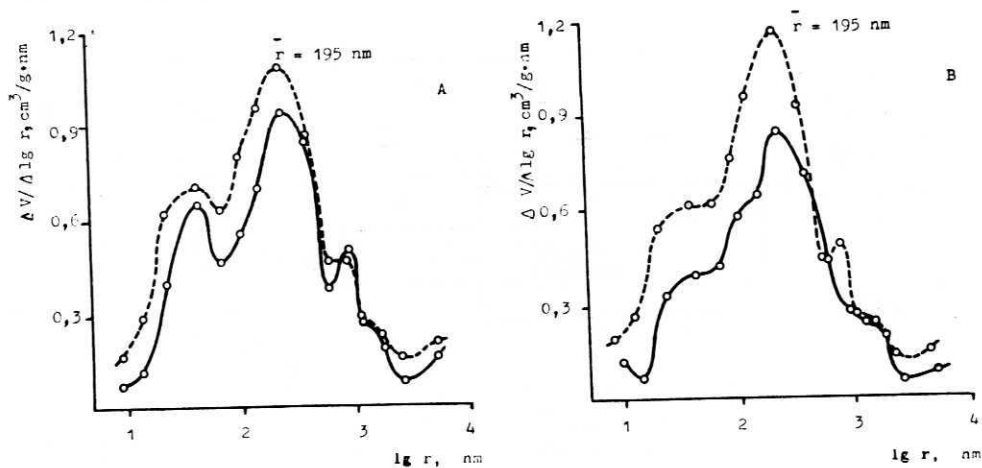
I — retorta aktywacyjna, II — blok zasilający, III — układ pomiaru temperatury, IV — blok odbioru produktów ciekłych i gazowych, V — układ dozowania czynnika aktywującego, VI — układ dozowania czynnika obojętnego, 1 — piec oporowy, 2 — rura aktywacyjna, 3 — aktywowany surowiec

Fig. 3. Diagram of the laboratory set for carbonizate activation

I — activation retort, II — power supply, III — temperature measuring system, IV — block of receiving liquid and gaseous products, V — dosage system of active component, VI — dosage system of neutral component, 1 — resistance furnace, 2 — activation tube, 3 — the activated material

procesu, których wydajności w zakresie badanych temperatur (400 - 600°C) wynoszą od 29 - 32%. Dla drewna buka i brzozy dane te kształtują się w przedziale 41 - 44%. Powyższe wyraźne różnice w wydajnościach zarówno produktów ciekłych, jak i stałych, tłumaczyć można zróżnicowanym składem chemicznym surowca wyjściowego, a przede wszystkim stopniem jego uwęglenia oraz zmianami, jakie wywołała obróbka chemiczna — hydroliza składników węglowodanowych zawartych w pestkach oliwek. W otrzymanych półkoksach (tab. 2) stwierdzono podwyższone zawartości popiołu (7,8 - 9,2%), a przede wszystkim wysokie wartości nasiąkliwości wodnej, świadczące o rozbudowanej porowatości tego półproduktu. Potwierdzają to dane pomiarów porozymetrycznych rozdziału objętości porów przedstawione w tabeli 2 oraz krzywe różnicowe rozdziału objętości porów jako funkcje ich promieni (rys. 4). Z danych

tych wynika, iż zarówno półkoksy, jak i otrzymane z nich węgle aktywne, charakteryzują się rozwiniętą strukturą kapilarną zwłaszcza w przedziale porów od 100 do 7500 nm. Na uwagę zasługuje ponadto korzystne ukształtowanie się układu porów o promieniach od 7,5 do 100 nm (mezopory), których wartości objętości dla badanych próbek mieszczą się



Rys. 4. Rozdział objętości porów zawartych w: półkoksach (———), uzyskanych z nich węglach aktywnych (-----). Temperatura półkoksowania: A) 500°C, B) 600°C

Fig. 4. Distribution of pores volume for: semi-coke, (———), active carbons (-----), obtained from them. Semi-coking temperature: A) 500°C, B) 600°C

Tabela 3-Table 3

Parametry i wydajność procesu aktywacji półkoksów oraz niektóre właściwości fizykochemiczne otrzymanych węgli aktywnych
Parameters and yield of the semi-coke activation and some physico-chemical properties of the obtained active carbons

Temperatura końcowa termolizy Final temperature of thermolysis °C	Temperatura aktywacji półkoksów Activation temperature of semi-coke °C	Czas aktywacji Activation time min	Wydajność procesu Yield of process %		Liczba adsorpcji jodu Number of iodine adsorption	Liczba metylenowa Methylene number	Popiół Ash	Objętość porów (cm³/g) o promieniach (nm) Volume pores (cm³/g) with radii (nm)		
			aktywacji of activation	materiałowa of material				r 7,5 - - 100	r 100 - - 7500	r powyżej above 7500
500	820	40	68,3	34,9	809	3	11,4	—	—	—
	820	60	56,3	28,8	879	3	14,7	—	—	—
	850	60	50,3	25,7	872	3	16,5	0,41	0,65	0,06
600	850	45	54,4	25,2	942	3	14,2	—	—	—
		60	50,3	23,3	974	3	16,2	—	—	—
		75	40,0	18,6	1012	4	20,4	0,38	0,63	0,07

w przedziale 0,24 do 0,32 cm³/g. Na ukształtowanie się struktury kapilarnej materiału węglowego istotny wpływ wywiera temperatura końcowa procesu termolizy surowca. W owym przypadku widać to wyraźnie (tab. 2) w odniesieniu do układu porów o promieniach 100 - 7500 nm (makropory). Podobna zależność ma miejsce dla układu kapilar poniżej 100 nm. Wyraźnie negatywny wpływ końcowej temperatury procesu termolizy obserwuje się w przedziale temperatur 500 - 600°C. Proces aktywacji karbonizatów (tab. 3) nie powoduje znacznego przyrostu sumarycznej objętości porów. Występuje on wyraźnie dla układu mezoporów (około 30 - 40%).

Przeprowadzone rozważania upoważniają do stwierdzenia, iż odpad stały z hydrolizy pestek oliwkowych stanowić może odpowiedni materiał wyjściowy do otrzymywania ziarnowego węgla aktywnego.

Praca wpłynęła do Redakcji we wrześniu 1990 r.

LITERATURA

1. Andrzejak A., Janiak J., Jankowka H., Saciuk M., Świątkowski H., Woźniczek J.: Struktura porowata węgli aktywowanych otrzymanych z pestek owoców oraz z polichloru winylidenu. *Przem. Chem.* 1982, 11-12, 461.
2. Czechowski Z., Kielczewski M.: Zastosowanie metod sorpcyjnych penetrometrycznych do oznaczania struktury drewna i produktów jego chemicznego przerobu zwłaszcza węgli drzewnych. *Zesz. Probl. Nauk Roln.* 1976, z. 183, 119.
3. Janiak J.: Studia nad otrzymywaniem węgli aktywnych jako adsorbentów i nośników katalizatorów dla syntez monomerów winylowych. *Wyd. Nauk. UAM, seria Chemia, Poznań 1980, nr 37.*
4. Kielcew N. W.: Podstawy techniki adsorpcyjnej. WNT, Warszawa 1980.
5. Śmisek M., Cerny S.: *Active carbon.* Elsevier Publ. Com. Amsterdam 1970.
6. Turonek M., Zin M.: Technologiczno-jakościowe aspekty węgli aktywnych z pestek. *Przem. Drzew.* 1987, 1, 24.
7. Woźniakiewicz J.: Perspektywy rozwoju produkcji i zużycia węgli aktywnych. *Przem. Drzew.* 1974, 11, 27.

POSSIBILITY OF ACTIVE CARBON FORMATION FROM SOLID WASTE AFTER OLIVE STONES HYDROLYSIS

Summary

Preliminary studies on the application of solid waste from the hydrolysis of Tunisian olive stones to the preparation of granular carbon adsorbent were carried out. Thus obtained semi-coke was activated by a physico-chemical method. In the

carbon-derivatives the capillary structure and some adsorption properties were determined. It was observed that the obtained active carbons are characterized by high absorptivity of iodine from the liquid phase.

Adres autorów

Dr inż. Krzysztof Babel,
Prof. dr hab. Zdzisław Czechowski,
Dr inż. Marek Kielczewski,
Dr inż. Roman Zakrzewski
Akademia Rolnicza w Poznaniu
Instytut Chemicznej Technologii Drewna
ul. Wojska Polskiego 38/42, 60-627 Poznań