

VYSOKÁ ŠKOLA BĀŇSKÁ – TECHNICKÁ UNIVERZITA OSTRAVA
HORNICKO – GEOLOGICKÁ FAKULTA

Institut čistých technologií těžby a užití energetických surovin

Vliv chemické aktivace na sorpční charakteristiky
uhlíkatých materiálů

Smatanová Nikola, Koutník Ivan, Večeř Marek



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Abstrakt

- Dva vzorky tvrdého dřeva, buk a směs buk/dub, byly pyrolyzovány se současnou chemickou aktivací K_2CO_3 . Testovány byly dvě konečné teploty pro aktivaci vzorků ($550^\circ C$, $750^\circ C$). Ve stejném teplotním režimu byly pyrolyzovány i neaktivované původní vzorky. Sorpce na uhlíkové materiály byly měřeny na vysokotlakém termickém analyzátoru (TGA-HP50) v atmosféře dusíku a oxidu uhličitého v rozmezí tlaků od 0,3 do 45 barů, respektive od 0,3 do 20 barů. Sorpční experimenty probíhaly při třech teplotách – $20^\circ C$, $30^\circ C$ a $40^\circ C$. Ukazuje se, že konečná teplota aktivace a sorpční podmínky (tlak, teplota), mají významný vliv na sorpční vlastnosti materiálu.

Obsah

- Úvod
- Cíl a možné využití v praxi
- Experimentální část
 - Volba vstupního materiálu
 - Úprava vzorků – impregnace K_2CO_3
 - Pyrolýza se současnou chemickou aktivací a následná úprava pevných produktů
 - Nastavení programu pro sorpční experimenty
- Výsledky a diskuse
 - Výsledky sorpčních experimentů , adsorpční izotermy
- Závěr
- Další postupy

Úvod

- Různý uhlíkatý materiál jako uhlí, polymery, biomasa, je využíván pro přípravu sorbentů, které jsou důležitými materiály při separaci jednotlivých složek ze směsí. Adsorpce je široce využívaný proces pro odstraňování rozpuštěných látek z roztoků či pro odstraňování jednotlivých plynů z plynných směsí. Na průběh a výsledky adsorpce mají největší vliv porosita a velikost měrného povrchu dané látky. S tímto bez pochyby souvisí původ a složení materiálu.
- Požadavky na výrobu aktivního uhlí stále narůstají vzhledem k rozšiřování možností jeho využití zejména pro regulaci znečišťujících látek v životním prostředí. Z tohoto důvodu se cena komerčně užívaných sorbentů na bázi uhlí, či na bázi tuhých produktů po destilaci ropy, neustále zvyšuje. Možnost substituce novými levnějšími materiály, které by byly adekvátní náhradou za ty stávající, je proto v současnosti intenzivně zkoumána.
- Lignocelulózový materiál, jehož hlavními benefity jsou cenová dostupnost, obnovitelnost a rovnoměrné geografické rozložení, může být alternativním zdrojem pro výrobu sorbentů.

Cíl a možné využití v praxi

- Cílem práce je sledování sorpčních charakteristik pevných zbytků po pyrolýze dřevní biomasy s ohledem na druh a původ vzorků.
 - Vliv konečné teploty aktivace na velikost povrchu materiálu.
 - Závislost sorpčních vlastností aktivovaných uhlíkatých materiálů na teplotě a tlaku.
- Separace plynů ze směsí (CO_2 , CH_4) – náhrada komerčně užívaných sorbentů.
 - Separace CO_2 ze spalin (Carbon Dioxide Capture and Storage, CCS)

Volba vstupního materiálu

- Dva vzorky tvrdého dřeva Buk a směs Buk/Dub.
- Velikost částic
 - Buk - < 0,8 mm (odpadní materiál)
 - Buk/Dub – 0,75 – 3 mm (Räuchergold HBK 750 – 2000, palivo pro uzení)
- Elementární analýza

Materiál	<u>Buk</u>			<u>Buk/Dub</u>		
	r	d	daf	r	d	daf
Vlhkost (hm. %)	13,6	0.0	0.0	10,27	0.0	0.0
Celková hořlavina (hm. %)	86.0	99,5	100.0	88,85	99,02	100.0
Prchavá hořlavina (hm. %)	72.0	83,3	83,8	74,22	82,71	83,53
Popel (hm. %)	0,44	0,51	0.0	0,88	0,98	0.0
Spalné teplo (MJ/kg)	16,5	19,1	19,2	17,43	19,42	19,64
Výhřevnost (MJ/kg)	15.0	17,7	17,8	15,99	18,1	18,3
Obsah uhlíku (hm. %)	42.0	48,6	48,8	43,64	48,64	49,12
Obsah vodíku (hm. %)	5,41	6,26	6,29	5,42	6,04	6,1
Obsah dusíku (hm. %)	0,11	0,13	0,13	0,17	0,19	0,19
Obsah kyslíku (hm. %)	38,5	44,5	44,8	39,62	44,15	44,59
Obsah síry* (hm. %)	0,01	0,01	0.0	0.0	0.0	0.0
Obsah chloru (hm. %)	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,011	0,013	0,013
Obsah fluoru (hm. %)	ND	ND	ND	0,003	0,003	0,003
Obsah bromu (hm. %)	ND	ND	ND	0.0	0.0	0.0

* obsah síry celkové

ND - nestanoveno

Úprava vzorků (impregnace K_2CO_3)

- Vzorky biomasy impregnovány 41,18% roztokem uhličitanu draselného v poměru 3:1 (čínidlo:vzorku)
- Ponechány 24 hodin při pokojové teplotě v plastových vzorkovnicích.
- Následně vzorky sušeny 24 hodin při 105 ° C. Po vysušení bylo nutné vzorky podrtit.
- Takto připravené vzorky byly následně pyrolyzovány.



Pyrolýza a současná chemická aktivace K_2CO_3

- Zvoleny dvě konečné teploty pyrolýzy – 550 a 750 ° C.
- Proces probíhal v horizontální elektricky ohřívané peci s korundovou retortou, kde byly vzorky o hmotnosti 3,5 g pyrolyzovány ve spalovací lodičce.
 - Pyrolýza impregnovaných i neimpregnovaných vzorků biomasy
- Nastavení pyrolýzního programu:
 - Rychlost ohřevu – 10 ° C/min.
 - Průtok inertního dusíku – 100 ml/min.
 - Doba zdržení na konečné teplotě – 1 hodina.
- Výnosy jednotlivých produktů nebyly sledovány.

Úprava pevných pyrolýzních produktů

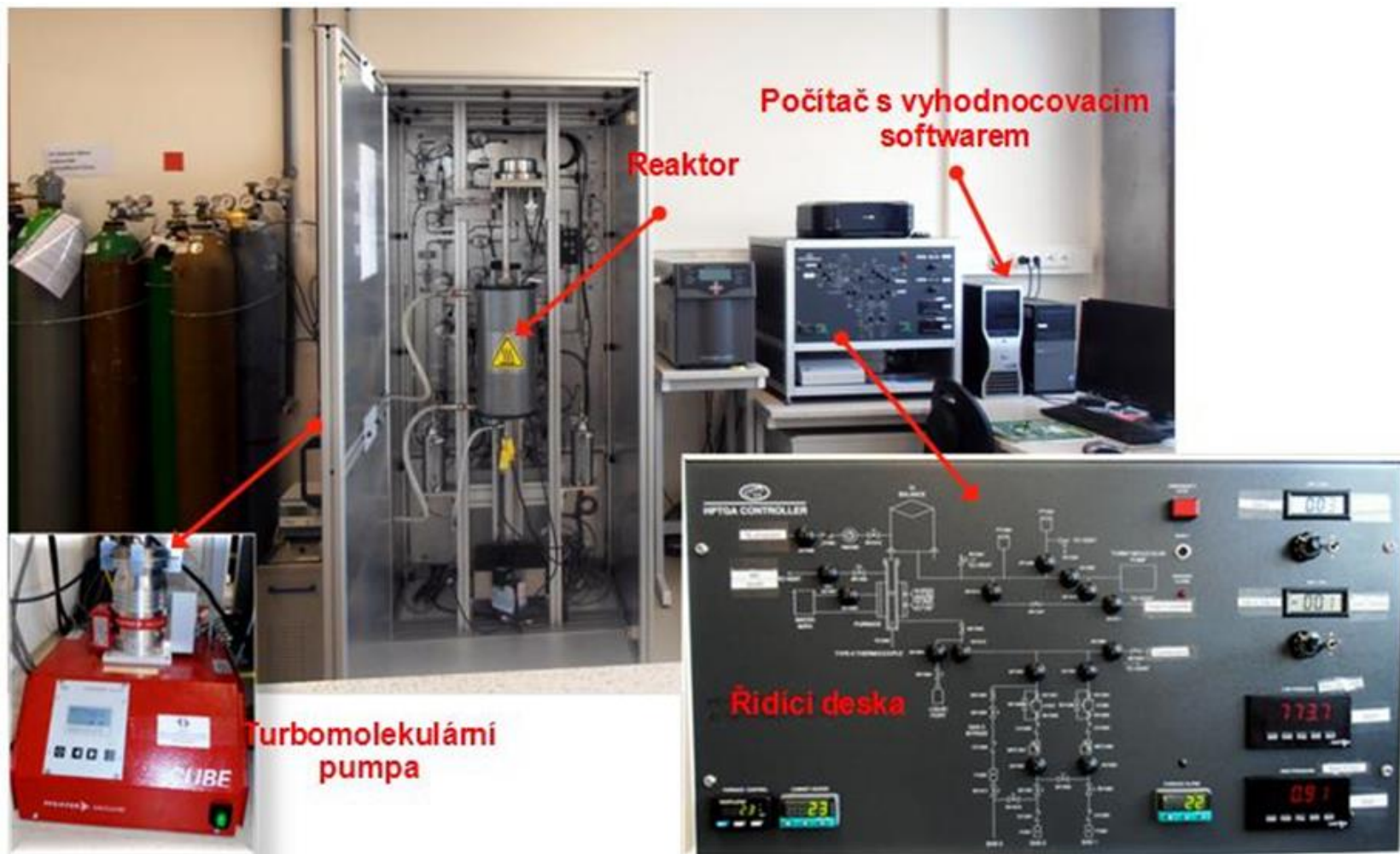
- Aktivované pevné produkty byly několikrát promyty horkou destilovanou vodou za stálého míchání a době zdržení na teplotě varu 15 min.
- Při dosažení neutrálního pH, byly vzorky promyty studenou destilovanou vodou a nakonec vysušeny při teplotě 105 ° C po dobu 24 hodin.
- Vzorky po vysušení opět podrceny.
- Takto upravené vzorky byly následně podrobeny sorpčním experimentům na přístroji TGA-HP50.
- Seznam testovaných materiálů:

Vzorek	<u>aktivovaný</u>		<u>bez aktivace</u>	
	550 °C	750 °C	550 °C	750 °C
buk	buk_550_A	buk_750_A	buk_550_BA	buk_750_BA
směs buk/dub	buk/dub_550_A	buk/dub_750_A	buk/dub_550_BA	buk/dub_750_BA

Sorpční experimenty – nastavení programu

- Sorpční testy byly provedeny na speciálním přístroji TGA-HP50, který je konstruován tak, aby poskytl co nejpřesnější údaje o hmotnosti vzorku se změnou teploty, tlaku, atmosféry a času.
- **Nastavení sorpčního programu:**
 - Každý test se skládal ze čtyř sérií, které probíhaly při teplotách 20, 30 a 40 ° C.
 - První tři série probíhaly v přítomnosti dusíku, respektive oxidu uhličitého. Poslední série probíhala v přítomnosti hélia (při teplotě 20 ° C).
 - Poslední série byla zařazena z důvodu provedení korekce na vztlak.
 - Každá série pak sestávala ze 14 kroků v rozmezí tlaků od 0,3 do 45 barů v prostředí dusíku, od 0,3 do 27 barů v prostředí hélia a od 0,3 do 20 barů v prostředí oxidu uhličitého.
 - Před každým experimentem byl vzorek vysušen při teplotě 110 ° C po dobu 3 hodin a evakuován, čímž bylo zajištěno dokonalé vyčištění vzorku.
 - Počáteční navážka vzorků byla 35 mg pro vzorky aktivované a 50 mg pro vzorky neaktivované. Rozdíl v navážkách je z důvodu měrné hmotnosti aktivovaných a neaktivovaných vzorků. Limitujícím faktorem je také velikost kelímku.

Vysokotlaký termický analyzátor (TGA-HP50)



Výsledky sorpčních experimentů

- Výsledkem testů je závislost množství naadsorbovaného plynu na tlaku a teplotě.
- Je zřejmé, že teplota aktivace a původ vzorku mají velký vliv na sorpční schopnosti materiálu.
- Jak se ukazuje, konečná teplota 750 ° C má jednoznačně lepší vliv na sorpční vlastnosti materiálu.

Naadsorbované množství N ₂ Buk				
(lmm%)	Buk_550_BA	Buk_750_BA	Buk_550_A	Buk_750_A
T=20 °C	5.69	7.32	7.13	13.94
T=30 °C	5.59	6.48	6.78	12.12
T=40 °C	5.67	6.45	7.37	12.07
S _{BET} (m ² /g)	382.6	140.4	548.2	1097.3

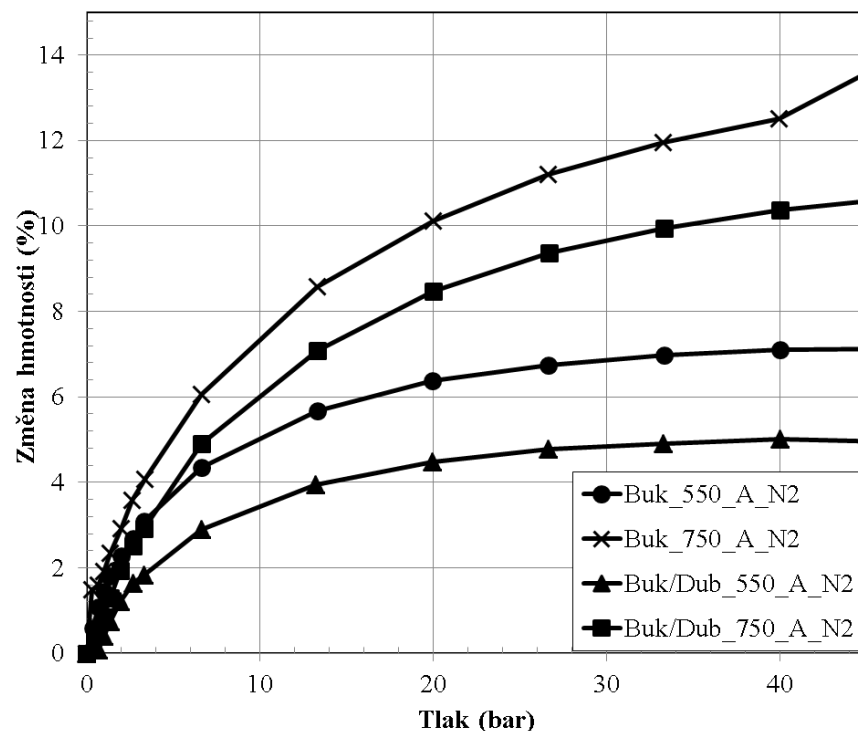
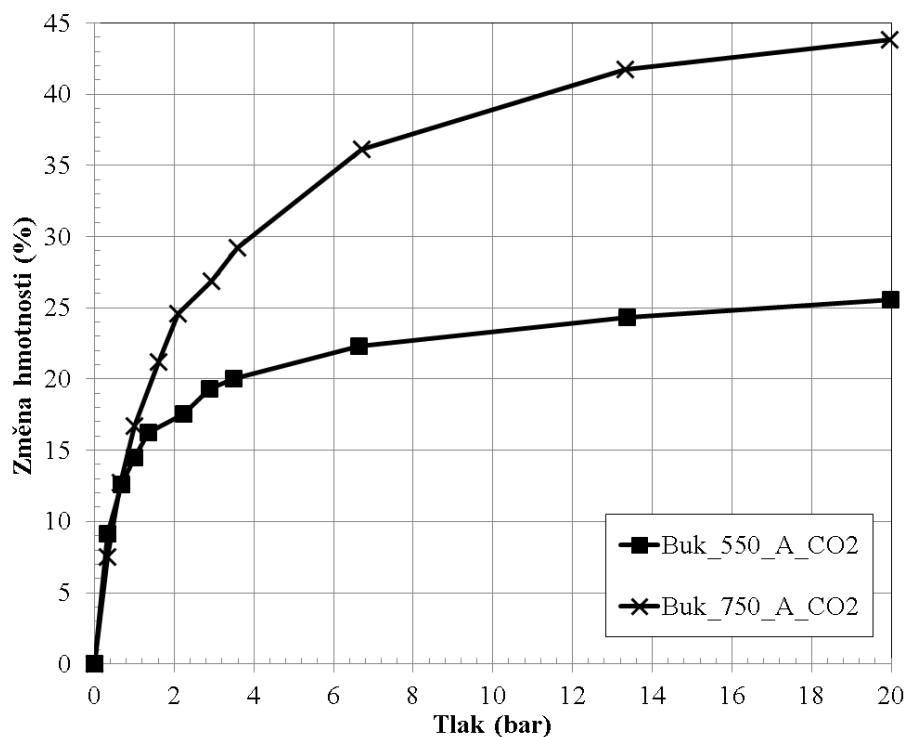
Naadsorbované množství N ₂ Buk/Dub				
(lmm%)	Buk/Dub_550_BA	Buk/Dub_750_BA	Buk/Dub_550_A	Buk/Dub_750_A
T=20 °C	4.29	5.57	4.96	10.65
T=30 °C	4.36	5.76	6.32	10.86
T=40 °C	4.46	5.86	6.62	9.88
S _{BET} (m ² /g)	222	5.2	380	951.4

Naadsorbované množství CO ₂ Buk				
(lmm%)	Buk_550_BA	Buk_750_BA	Buk_550_A	Buk_750_A
T=20 °C	14.33	18.99	25.59	43.85
T=30 °C	13.68	16.76	24.55	41.78
T=40 °C	13.52	16.12	24.59	39.45
S _{BET} (m ² /g)	382.6	140.4	548.2	1097.3

Největší naadsorbované množství plynů (CO₂ i N₂) u vzorku buk, aktivovaného při teplotě 750 ° C.

Adsorpční izotermy aktivovaných vzorků v atmosférách CO₂ a N₂

- Nejlepších výsledků bylo dosaženo u vzorku buk, aktivovaného při teplotě 750 ° C, kde bylo naadsorbováno 13,95 % dusíku při tlaku 45 barů a teplotě 20 ° C. Výsledek je v souladu s velikostí měrného povrchu tohoto vzorku, který je 1097,3 m²/g, což je nejvyšší hodnota.
- Na základě získaných výsledků adsorpčních testů probíhajících v atmosféře dusíku, byly další sorpční experimenty v prostředí CO₂ provedeny na vzorku Buk.



Výsledky sorpčních experimentů

- Tlak se u sorpčních experimentů projevil jednoznačně, tedy se zvyšujícím se tlakem vzrůstalo množství naadsorbovaného plynu. V tomto směru je použití vyššího tlaku žádoucí.
 - Z průběhu adsorpčních izoterem je evidentní skokový nárůst naadsorbovaného množství dusíku do tlaku 13 barů.
 - U oxidu uhličitého byl nejvýraznější vliv tlaku do 6 barů. Další zvyšování tlaku u CO₂ způsobuje nárůst naadsorbovaného množství už jen o 18 % u vzorku Buk_750_A, respektive 13 % u vzorku Buk_550_A.
- Teplota, při které byl dusík sorbován, se projevila u testovaného materiálu na konečném naadsorbovaném množství nejednoznačně. Z průběhu adsorpčních izoterem je však patrné, že do tlaku cca 34 barů je při teplotě 20 ° C sorbováno větší množství dusíku, než při teplotách 30 a 40 ° C. V atmosféře CO₂ je dosahováno jednoznačně nejlepších výsledků při teplotě 20 ° C.

Závěr

- Dva různé vzorky biomasy byly pyrolyzovány a současně aktivovány uhličitánem draselným ve dvou teplotních režimech s konečnou teplotou 550 a 750 ° C.
- Sorpční vlastnosti 8 pevných produktů byly testovány pomocí vysokotlakého termického analyzátoru TGA-HP50.
 - Dusík a oxid uhličitý byly sorbovány chemicky aktivovanými pyrolýzními uhlíky v prostředí různých tlaků a teplot.
- Vzorek buk, aktivovaný při teplotě 750 ° C, vykazoval nejlepší sorpční schopnosti, a to jak v prostředí dusíku, tak v prostředí oxidu uhličitého, kde maximální naadsorbované množství CO₂ dosahovalo 43,9 % (vzorek Buk_750_A). Výsledky jsou v souladu s texturními parametry uhlíků, které byly získány fyzikální adsorpcí dusíku.
- Závislost naadsorbovaného množství na tlaku a teplotě byla experimentálně potvrzena – čím vyšší je tlak, tím větší množství plynu je sorbováno. U teploty je tomu naopak. Ze tří testovaných teplot, je teplota 20 ° C nejvýhodnější.

Další postup v návaznosti na uvedené výsledky

- Vysokotlaký termický analyzátor TGA-HP50 se ukázal být vhodným přístrojem pro sorpční experimenty, tudíž budou dále testovány i jiné vzorky biomasy (vrba, topol, směs vrba/topol) a rovněž bude zařazeno měření s dalším významným skleníkovým plynem, kterým je metan.



Děkuji za pozornost