

ZESZYTY STUDENCKICH KÓŁ NAUKOWYCH

Węgiel aktywny – charakterystyka, wytwarzanie, zastosowanie.

I. Grolik^a, M. Kuźniak^a, P. Bakun^a, T. Tański^b

^a Studentki Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych
email: iza.grolik@gmail.com, kuzniakmalwina@gmail.com

^b Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny
Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych
email: tomasz.tanski@polsl.pl

Streszczenie: W artykule opisano węgiel aktywny, który jest szeroko wykorzystywanym adsorbentem. Scharakteryzowano metodę wytwarzania węgla aktywnych, skupiono się na etapie karbonizacji oraz aktywacji. Przedstawiono surowce wykorzystywane do produkcji tego materiału oraz przytoczono przykłady zastosowań węgla aktywnych w różnych gałęziach przemysłu.

Abstract: The article describes the active carbons, which is widely used adsorbent. Characterized as a method of producing activated carbons, was collected at the stage of carbonization and activation. It shows the raw materials used to produce this material and are examples of applications of activated carbons in various industries.

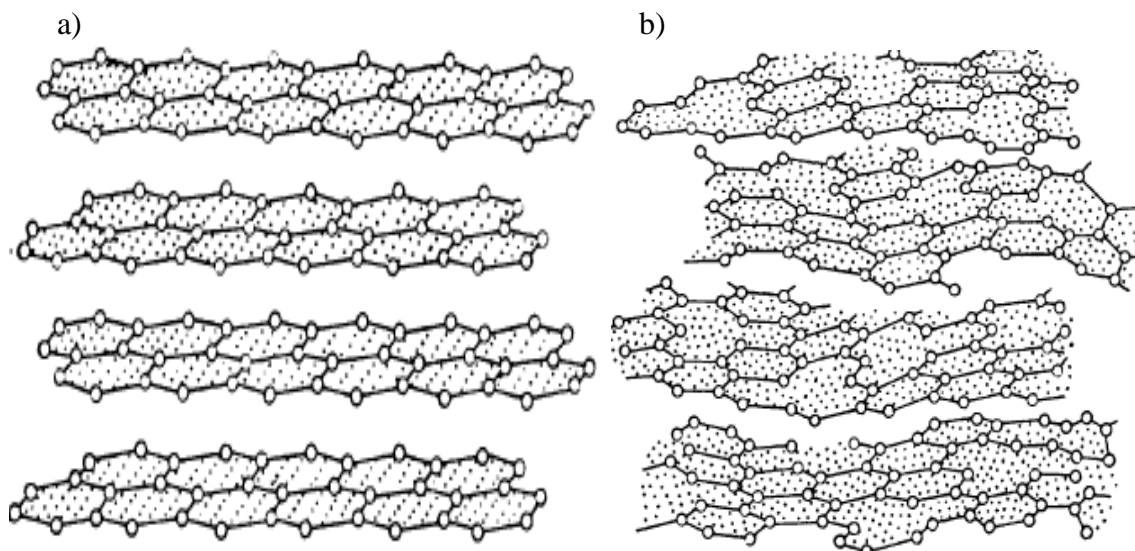
Słowa kluczowe: węgiel aktywny, adsorbent, karbonizacja, aktywacja.

1. WSTĘP

Węgla aktywne są uniwersalnymi adsorbentami, szeroko wykorzystywanymi do procesów adsorpcyjnego oczyszczania wody i powietrza, a także stosowane są jako katalizatory i nośniki katalizatorów. Węgla te charakteryzują się dużym polem powierzchni i wysokim stopniem porowatości. Wiele światowych firm zajmuje się produkcją węgla aktywnych o różnorodnych własnościach i zastosowaniach bazując na surowcach takich jak: drewno, węgiel brunatny, węgiel kamienny, torf, skorupy orzechów i pestki owoców. Dzięki łatwemu dostępowi do surowców węgiel aktywne są szeroko stosowane między innymi w przetwórstwie żywności, przemyśle chemicznym, farmakologicznym, samochodowym oraz w medycynie[1, 2].

2. STRUKTURA CHEMICZNA WĘGLA AKTYWNEGO

Węgiel aktywny jest substancją, która składa się z węgla pierwiastkowego w formie bezpostaciowej i drobnokrystalicznego grafitu. Struktura krystaliczna węgla aktywnego różni się jednak od struktury krystalicznej grafitu między innymi pod względem odległości międzywarstwowej. Nieuporządkowanie warstw w węglach aktywnych jest spowodowane obecnością heteroatomów (np. tlen, wodór) oraz innymi defektami (np. luki).



Rys. 1. a) Struktura grafitu, b) struktura węgla aktywnego[1]

Fig. 1. a) The structure of graphite, b) the structure of activated carbon[1]

Węgłe aktywne charakteryzują się małą gęstością poniżej 2 g/cm^3 i dobrze rozwiniętą strukturą kapilarną, którą tworzą pory o zróżnicowanych wielkościach[2]. Poniżej przedstawiono klasyfikację porów według Dubinin'a przyjętą przez IUPAC (The International Union of Pure and Applied Chemistry)[3]:

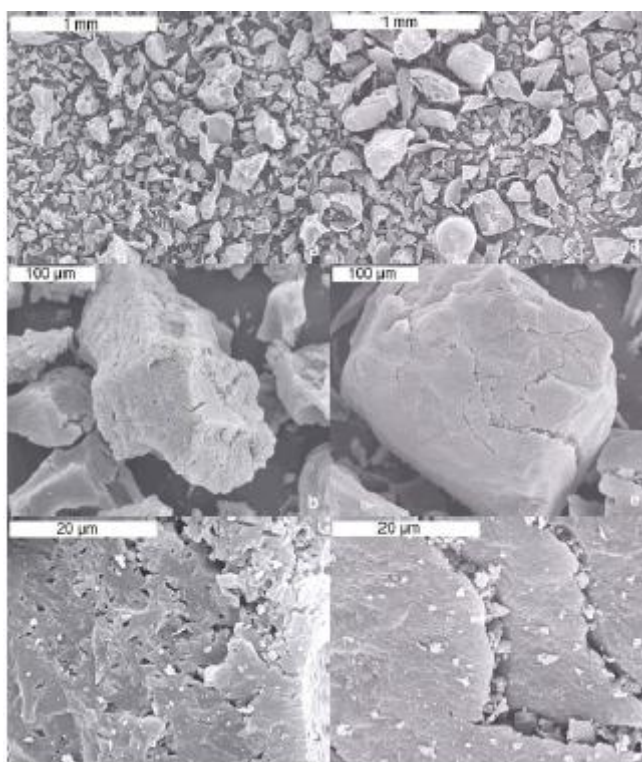
- mikropory $d < 2 \text{ nm}$
- mezopory $2 < d < 50 \text{ nm}$
- makropory $d > 50 \text{ nm}$

Mikropory mają pory o szerokości mniejszej niż 2 nm i ze względu na to posiadają rozmiary najbardziej przybliżone do rozmiarów cząsteczek, dlatego adsorpcja zachodzi w nich na zasadzie objętościowego zapelnienia porów. Ze względu na praktyczne znaczenie w procesach sorpcji z fazy gazowej mikropory podzielono bardziej szczegółowo na:

- ultramikropory są to mikropory o szerokości mniejszej niż $0,7 \text{ nm}$
- supermikropory są to mikropory o szerokości większej niż $0,7 \text{ nm}$.

Mezopory nazywane są również porami przejściowymi. Cząsteczki adsorbentu przemieszczają się przez nie do wnętrza mikroporów. Zapelniane są adsorbentem zgodnie z mechanizmem kondensacji kapilarnej, ich średnica mieści się w przedziale od 2 do 50 nm .

Makropory mają najmniejszą powierzchnię właściwą ze wszystkich porów, ich średnice mieszczą się w przedziale od 50 nm do 400 nm [3, 7, 8].



Rys. 2. Zdjęcia SEM ziaren węgla aktywnych[5]

Fig. 2. SEM image of activated carbon grains[5]

3. SUROWCE DO PRODUKCJI WĘGLI AKTYWNYCH

Obecnie do produkcji węgla aktywnych najczęściej wykorzystywane są surowce naturalne takie jak kopalne paliwa stałe oraz materiały lignino-celulozowe. Do kopalnych paliw stałych zaliczamy: węgiel kamienny, węgiel brunatny oraz torf; natomiast materiały lignino-celulozowe to m.in.: lignina, drewno, pestki owoców, skorupy orzechów. Dokonuje się także karbonizacji bambusa oraz juki ogrodowej. W laboratorium do produkcji węgla aktywnych wykorzystuje się żywicę syntetyczną oraz sacharozę [6]. Węgłe aktywne otrzymane na bazie materiałów lignino-celulozowych są materiałami mikroporowatymi o małej odporności mechanicznej. Węgłe aktywne uzyskane na bazie torfu to materiały mezo- i makroporowate. Z kolei stosując jako surowiec węgiel brunatny otrzymamy materiał o rozgałęzionej strukturze makroporów, natomiast węgiel kamienny cechuje się mikroporowatą budową oraz odpornością mechaniczną. Skorupy orzechów i pestki owoców są dobrym surowcem do produkcji węgla aktywnych posiadających dużą wytrzymałość mechaniczną, dobrze rozwiniętą strukturę porowatą i niską zawartością popiołów[4].

4. OTRZYMYWANIE WĘGLI AKTYWNYCH

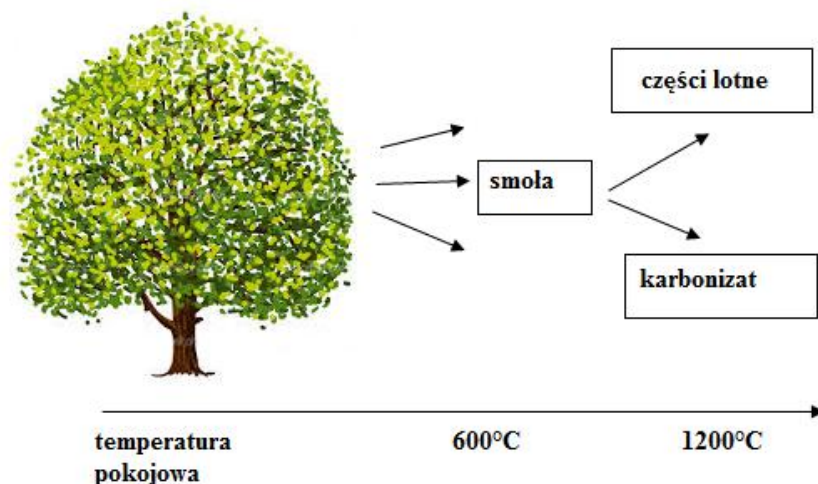
4.1. Karbonizacja

Karbonizacja jest ważnym etapem procesu otrzymywania węgla aktywnych. Podczas tego procesu formuje się struktura porowata węgla, która jest mało aktywna i ma powierzchnię

właściwą rzędu kilku m^2/g . Powierzchnia ta jest następnie modyfikowana i rozwijana w procesach aktywacyjnych. Proces karbonizacji przeprowadza się najczęściej w temperaturze od 500°C do 800°C , bez dostępu powietrza i czynników aktywujących. Następuje wtedy wydzielenie części lotnych, powstaje pierwotna struktura porowata i materiał nabiera pożądanych właściwości mechanicznych[3, 7].

Właściwości chemiczne karbonizatów zależą od takich czynników jak[7]:

- Końcowa temperatura karbonizacji.
Temperatura ta musi być odpowiednio wysoka aby nastąpiło rozerwanie mniej trwałych wiązań chemicznych i oddestylowanie lotnych produktów termicznego rozkładu surowca. Dodatkowo, temperatura ta musi być dostatecznie wysoka aby stopień uporządkowania zwartej substancji węglowej był wyższy niż w materiale wyjściowym.
- Czas przetrzymywania węgla w końcowej temperaturze karbonizacji.
Im dłużej węgiel przebywa w temperaturze końcowej tym bardziej uporządkowana jest budowa substancji węglowej, maleje objętość najmniejszych porów oraz spada reaktywność karbonizatu.
- Szybkość osiągnięcia temperatury końcowej.
Szybki wzrost temperatury w tym procesie nie sprzyja uporządkowaniu chemicznej budowy substancji węglowej, spowodowane jest to tym, że procesy w fazie stałej zachodzą powoli i wymagają określonego czasu. Ostatecznie, przy szybkim wzroście temperatury otrzymujemy karbonizat o większej porowatości i reaktywności, ale o mniejszym uporządkowaniu zwartej substancji węglowej i mniejszej wytrzymałości mechanicznej.
- Atmosfera, w której odbywa się karbonizacja.
Ma wpływ na rozkład termiczny węgla oraz na przebieg wtórnych reakcji produktów pirolizy i karbonizatem. Gdy wydzielające się podczas pirolizy gazy i pary są szybko eliminowane za pomocą przepływającego gazu obojętnego, wówczas ilość uzyskanego karbonizatu jest mniejsza, za to jego reaktywność jest większa.



Rys. 3. Rozkład termiczny drzewa [19]

Fig. 3. Thermal decomposition tree [19]

Podczas procesu karbonizacji materiały lignino-celulozowe zachodzi rozkład substancji organicznej oraz usunięte zostają części lotne (CO , CO_2 , CH_4 , CH_3OH). W wyniku tego powstaje absorpcyjnie nieaktywny półprodukt karbonizat (rys.3). Proces ten stosuje się aby uporządkować budowę substancji węglowej [19].

4.2. Aktywacja

Struktura materiału węglowego zaczęła się formować już podczas procesu karbonizacji. Jednak w dalszym ciągu jest ona słabo rozwinięta, a pory wypełnione są produktami rozkładu. W celu otrzymania odpowiednio rozwiniętej struktury porowatej i właściwości adsorbujących materiał należy poddać aktywacji. Może ona polegać na reakcji z substancjami chemicznymi (aktywacja chemiczna) bądź na działaniu utleniającym w fazie gazowej (aktywacja fizyczna)[3].

4.2.1. Aktywacja chemiczna

W tym procesie modyfikowane były materiały lignino-celulozowe takie jak: torf, drewno, łupiny orzechów, czy pestki owoców. Aktywacja chemiczna polegała na działaniu kwasami utleniającymi takimi jak HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 bądź roztworami soli: ZnCl_2 , MgCl_2 . Za pomocą tych substancji modyfikuje się głównie lignino-celulozowe takie jak: torf, drewno, łupiny orzechów, czy pestki owoców. Przez działanie powyższych reagentów celuloza w podwyższonej temperaturze tworzy strukturę porowatą adsorbentu. Aktywację chemiczną węgla aktywnych za pomocą alkaliów (KOH , NaOH , K_2CO_3) ma swój początek w latach 90. ubiegłego wieku. Wtedy jako surowców do wytwarzania materiałów porowatych były koksy naftowe aktywowane wodorotlenkiem potasu. Jednakże z powodu uciążliwej technologii wytwarzania oraz stosunkowo wysokiej ceny materiały te nie znalazły szerszego zastosowania. Wzrost zainteresowania tym procesem jest spowodowany ciągłym poszukiwaniem nowych, nietypowych materiałów porowatych do nowych zastosowań takich jak np. magazynowanie energii czy usuwanie zanieczyszczeń z wody. Aktywacja alkaliami pozwala otrzymać materiały węglowe o dużej porowatości wewnętrznej, rzędu $3000 \text{ m}^2/\text{g}$ [6].

4.2.2. Aktywacja fizyczna

Proces ten polega na obróbce karbonizatu gazami utleniającymi w podwyższonych temperaturach. Najczęściej używanymi gazami utleniającymi są: para wodna, ditlenek węgla, tlen. Pod wpływem tych gazów substancja węglowa stopniowo przereagowuje. Powstałe tlenki węgla dyfundują z powierzchni tworząc strukturę porowatą, zwiększa się powierzchnia wewnętrzna substancji węglowej[8].

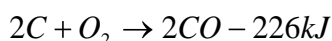
Aktywacja fizyczna jest złożonym procesem heterogenicznym. Składa się z następujących etapów[10]:

- transport reagentów do powierzchni cząstek.
- dyfuzja cząstek do wnętrza porów.
- chemisorpcja na powierzchni.
- reakcja chemiczna.
- desorpcja produktów reakcji.
- odpływ produktów do powierzchni granul.

Czynnikami mającymi największy wpływ na rozwinięcie struktury porowatej są: temperatura, reaktywność substancji węglowej oraz aktywność czynnika utleniającego. Parametry te decydują o szybkości aktywacji. Niższa temperatura skutkuje mniejszą szybkością reakcji chemicznej. Powstaje produkt o jednorodnym, równomiernym rozkładzie porów w całej objętości granul. W wysokiej temperaturze szybkość reakcji staje się tak duża, że cały utleniacz przereagowuje z zewnętrzną powierzchnią granul i nie powstaje struktura porowata.

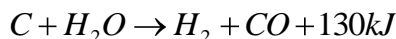
Proces utleniania zależy również od reaktywności substancji węglowej. Największą reaktywnością charakteryzują się koksy węgla brunatnych, średnią koksy węgla kamiennych a najmniejszą koksy antracytów. Dlatego aktywację antracytów przeprowadza się w wysokich temperaturach. Najbardziej aktywnym z wymienionych wcześniej utleniaczy jest tlen, zaś najmniej aktywnym ditlenek węgla.

Podczas aktywacji tlenem powstaje równocześnie tlenek i ditlenek węgla według następujących reakcji:



Aktywacja za pomocą tlenu jest stosowana rzadko ze względu występujące trudności. Egzotermiczność reakcji z tlenem powoduje, że przebiega ona w sposób niekontrolowany, nie sposób utrzymać odpowiedniej, stałej temperatury w piecu. Materiał węglowy zostaje przegrzany miejscowo przez co pory kształtują się w sposób niekorzystny. Dodatkową wadą jest duża „chemiczna agresywność” tlenu.

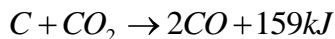
Reakcja węgla z para wodną zachodzi w sposób endotermiczny zgodnie z poniższą reakcją:



Użycie pary wodnej jako utleniacza jest dominującym procesem w reakcjach aktywacji. Reakcja ta zachodzi w obecności inhibitora, którym jest wodór. Zajmuje on centra aktywne, na których zostaje zaadsorbowany[3]. Podczas procesu zachodzą dodatkowo następujące reakcje:

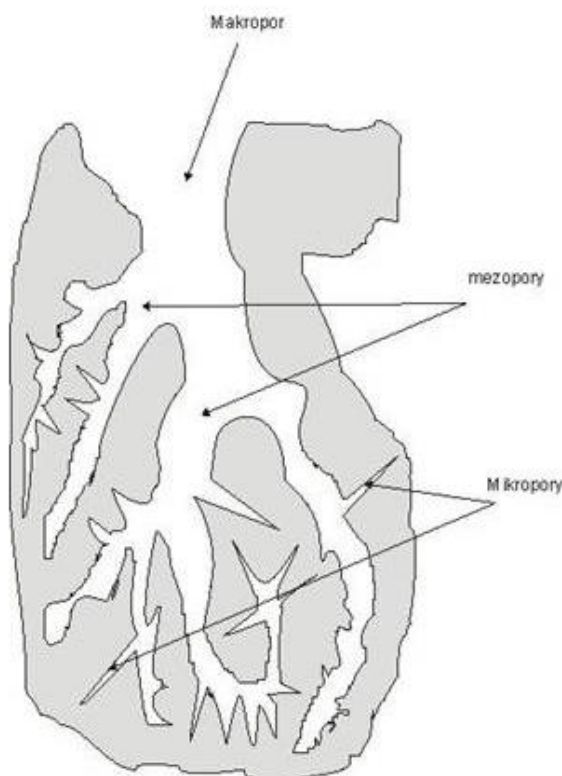


Reakcja węgla z ditlenkiem węgla zachodzi również w sposób endotermiczny zgodnie z reakcją:



W przypadku aktywacji zachodzących w sposób endotermiczny występuje możliwość sterowania procesem. Aktywację parą wodną i ditlenkiem węgla przeprowadza się najczęściej w temperaturze 750-900°C[7-9].

Aktywacja chemiczna jest procesem jednostopniowym a więc technologicznie mniej skomplikowanym niż aktywacja fizyczna. Pozwala na otrzymanie węgla aktywnego o większej strukturze porowatej i bardzo dużej powierzchni właściwej. Problemy pojawiają się po zakończeniu termicznego etapu procesu. Konieczne jest oddzielenie stałych reagentów i produktów ich rozkładu od struktury porowatej. Etap ten jest bardzo kłopotliwy i znacznie podnosi koszty produkcji węgla aktywnego. Z powyższych względów aktywacja fizyczna przewyższa chemiczną i jest znacznie częściej stosowana w różnych gałęziach przemysłu[10].



Rys. 4. Rozkład porów w węglu aktywnym po procesach karbonizacji i aktywacji[11]

Fig. 4. Pore distribution in activated carbon after carbonization and activation processes[11]

5. WŁASNOŚCI WĘGLI AKTYWNYCH

Powierzchnia właściwa, struktura porowata oraz reaktywność powierzchni określają szereg właściwości węgla aktywnych. Obecnie używane są sorbenty węglowe o powierzchni właściwej w zakresie od $800 \text{ m}^2/\text{g}$ do $1500 \text{ m}^2/\text{g}$, która złożona jest z rozległej sieci porów. Mogą mieć one wielkości mikroporów, mezoporów oraz makroporów, jednakże największy udział w powierzchni stanowią mikropory.

Istotnym czynnikiem w procesie adsorpcji prócz jego fizycznej natury jest chemiczna struktura powierzchni. Do krawędzi płaszczyzn aromatycznych przymocowane są węglowo-tlenowe i węglowo-wodorowe grupy powierzchniowe. Grupy te mają istotne znaczenie, ponieważ krawędzie płaszczyzn aromatycznych są główną powierzchnią adsorpcyjną[1].

6. ZASTOSOWANIE WĘGLI AKTYWNYCH

Węgłe aktywne charakteryzują się szczególnymi właściwościami adsorpcyjnymi. Sorbenty te są skuteczne i uniwersalne, dlatego mogą być szeroko stosowane w życiu codziennym i przemyśle. Mogą być używane zarówno do adsorpcji z fazy ciekłej jak i gazowej.

Sorbenty do adsorpcji z fazy ciekłej znalazły zastosowanie w przetwórstwie żywności, do usuwania nieprzyjemnych zapachów, barw i innych niechcianych składników (np. do odbarwiania olejów i tłuszczów), w przemyśle chemicznym i farmaceutycznym oraz w procesach odzyskiwania złota. Sorbenty przystosowane do adsorpcji z fazy gazowej stosuje

się m.in. do oczyszczania toksycznych gazów spalinowych oraz magazynowania gazów[1, 12].

Przykłady zastosowań węgla aktywnych w procesach oczyszczania gazów:

- usuwania siarkowodoru i ditlenku węgla z gazu ziemnego i łupkowego - usunięcie związków siarki i ditlenku węgla, to bardzo ważny etap oczyszczania gazu ziemnego. Jest to konieczne z powodu korozyjnego oddziaływanie tych związków na stal w obecności wody, miałyby to niekorzystny wpływ na rurociągi[13].
- rozdział mieszanin gazowych - w tym procesie wykorzystywana jest różnica w wielkościach cząsteczek oraz różnica we współczynnikach dyfuzji adsorbowanych cząsteczek. Różnice w wielkości i współczynnikach dyfuzji powodują, że jeden składnik mieszaniny jest adsorbowany szybciej a drugi wolniej. Przykładem może być wydzielenie np. azoty z mieszaniny gazów zwanej powietrzem[14].
- oczyszczanie powietrza - usuwane są różne zanieczyszczenia m.in.: kwas masłowy, siarkowodór, kwas palmitynowy, kwas stearynowy, kwas walerianowy, nikotyna, fenole, amoniak[15].
- ograniczania emisji par paliw samochodowych - sorpcja na węglach aktywnych wykorzystywana jest do ograniczania emisji benzyn, zarówno podczas transportu, magazynowania, jak i dystrybucji paliw[16].

Przykłady zastosowań węgla aktywnych w procesach zachodzących w fazie ciekłej:

- w przemyśle spożywczym - w cukiernictwie do oczyszczania syropów cukrowych (na węglach aktywnych usuwane są np. melanoïdiny, karmele), jak również do oczyszczania olejów jadalnych i tłuszczu, i usuwania aldehydów z alkoholu etylowego[16].
- w przemyśle farmaceutycznym i medycynie – do oczyszczania materiałów farmaceutycznych, również jako sorbenty do oczyszczania krwi[15].
- oczyszczanie wód i ścieków - stosowanie filtracji wody przez złoża węgla aktywnego w procesie uzdatniania wody jest bardzo skuteczną metodą usuwania lub obniżania stężenia wielu specyficznych zanieczyszczeń. Wprowadzenie węgla aktywnego umożliwiło poprawę jakości produkowanej wody, w szczególności poprawę fizykochemicznych parametrów wody do picia. Dzięki temu możliwa jest skuteczna eliminacja organizmów chorobotwórczych oraz mikrozanieczyszczeń, w tym ubocznych produktów dezynfekcji, pestycydów i metali ciężkich. Ze względu na duże wymagania co do jakości wody pitnej węgiel aktywny używany jest do oczyszczania wód w wszystkich dużych stacjach uzdatniania wody[17-18].

7. PODSUMOWANIE

Węgla aktywne są materiałami szeroko wykorzystywanymi w różnych dziedzinach przemysłu. Spowodowane jest to działalnością człowieka w sferze wytwórczej kiedy to powstaje produkt, któremu towarzyszy określony odpad. Odpady są dzisiejszym światem jednym z większych problemów ekonomicznych oraz ekologicznych. Ze względu na to coraz bardziej cenione są materiały, które mogą być odnawiane i używane wielokrotnie czym właśnie charakteryzują się węgle aktywne. Problemy związane z zanieczyszczeniem środowiska naturalnego oraz wdrażaniem w przemyśle nowych, efektywnych technologii spowodowały wzrost zainteresowania procesami adsorpcji i adsorbentami węglowymi.

Materiały te wykorzystywane są do oczyszczanie środowiska na coraz szerszą skalę, mogą być wykorzystywane do oczyszczania powietrza jak również wód.

LITERATURA

1. R. C. Bansal, M. Goyal, Adsorpcja na węglu aktywnym, WNT, Warszawa 2009.
2. K. Bratek, W. Bratek, A. Jankowska, M. Kałużyński, Oczyszczanie roztworów wodnych przez produkty aktywacji karbonizatów z antracytów, Węgiel aktywny w ochronie środowiska i przemyśle, Wrocław 2008.
3. Praca zbiorowa pod redakcją: L. Komorowskiego, A. Olszowskiego, Chemia fizyczna. Tom 4. Laboratorium fizykochemiczne, PWN SA, Warszawa 2013.
4. B. Buczek, U. Kanik, Karbonizacja organicznych surowców węglowych, Katedra Chemii Węgla i Nauk o Środowisku, Wydział Energetyki i Paliw, AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków
5. H. Machnikowska, K. Kierzek, Wpływ utleniania węgla koksującego na porowatość i morfologię ziaren produktów aktywacji wodorotlenkiem potasu, Politechnika Wrocławska, Wydział Chemiczny, Zakład Materiałów Polimerowych i Węglowych, Wrocław.
6. K. Kierzek, Materiały węglowe aktywowane wodorotlenkiem potasu, Politechnika Wrocławska, Wydział Chemiczny, Wrocław 2006.
7. B. Buczek, L. Czepirski, Adsorbenty węglowe-surowce, otrzymywanie, zastosowanie, Gospodarka surowcami mineralnymi, 17(2), 29-61, 2001.
8. K. Kierzek, M. Król, H. Machnikowska, G. Gryglewicz, J. Machnikowski, Aktywacja alkaliem – możliwości i ograniczenia, Węgiel aktywny w ochronie środowiska i przemyśle, Wrocław 2008.
9. J. Choma, Mikro-mezoporowate węgle: otrzymywanie, właściwości, zastosowanie, Inżynieria i Ochrona Środowiska, t. 16, nr 2, s. 163-178, 2013.
10. K. Michalak, M. Barczak, A. Dąbrowski, Otrzymywanie mezoporowatych materiałów węglowych i ich zastosowanie adsorpcji i katalizie, Lublin.
11. http://www.zatorski.net/19/Praca_magisterska_wegle_aktywne.html#_Toc201326713.
12. Z. Budner, T. Ładak, A. Muszyńska, Technologie zmiennociśnieniowej adsorpcji do wydzielania azotu i tlenu z powietrza, Przemysł chemiczny, 88/10, 2009.
13. M. Kopryś, J. Wójcik, Metody usuwania siarkowodoru i ditlenku węgla z gazu ziemnego i łupkowego, Katedra Inżynierii Chemicznej i Projektowania Procesowego, Politechnika Śląska, Gliwice.
14. A. Olszewski, Doświadczenia fizykochemiczne, Oficjalne wydawnictwo politechniki wrocławskiej, Wrocław 2004
15. W. Mucha, J. S. Pastuszek, E. Marchwińska, Zastosowanie filtrów z węglem aktywnym w przenośnym urządzeniu do filtracji i dezynfekcji powietrza wewnętrznego, Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Gliwice.
16. <http://dorobek.tu.kielce.pl/publikacje/spisytreosci/9523.pdf>
17. P. Zawadzki, M. Dudziak, Zastosowanie węgla aktywnego na stacjach uzdatniania wody w Polsce - przegląd wybranych układów technologicznych, Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki Instytut Inżynierii Wody i Ścieków, Gliwice.
18. E. Puszczalo, Metody oczyszczania ścieków zawierających związki powierzchniowo czynne, Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Gliwice.

19. M. Krzesińska, J. Majewska, Biomorficzne materiały węglowe i węglowo-polimerowe, „Śląsk” Wydawnictwo Naukowe Sp. z.o.o., Katowice 2011.