

Výroba nových sorbentů pomocí tepelné degradace odpadní biomasy

Vojtěch Stluka¹

stlukav@arcig.cz

¹Arcibiskupské gymnázium v Praze, Korunní 2

Abstrakt:

Článek se zabývá možností náhrady aktivního uhlí sorbentem vyrobeným z biologicky degradovatelných zdrojů. Cílem tohoto projektu bylo pomocí pyrolýzy a následné aktivace zplyňováním oxidem uhličitým vyrobit aktivní uhlí ze zbytků odpadní biomasy a zjistit u něj jeho vlastnosti pomocí jodového čísla.

1 Úvod

Aktivní uhlí je bez větší nadsázky životu nezbytná látka. Setkáváme se s ním dennodenně, ať už je to ve formě tabletek užívaných proti laxativním onemocněním nebo jako filtry v úpravnách pitné vody. Jeho nepřekonatelnou výhodou jsou sorpční vlastnosti, jichž dosahuje především díky velkému povrchu, jenž se pohybuje kolem 1 000 m² na gram této látky, a přítomností funkčních skupin, které umožňují tvorbu specifických vazeb pomocí různých sil, např. van der Waalových sil, vodíkových můstků nebo elektrostatické interakce.

Jelikož se v současné době zavírají černouhelné doly, hlavní složka výroby, jíž bývá kamenné uhlí, se stává nedostupnou a hledají se jiné suroviny pro komerční výrobu. Jako nejlepší se v současné době jeví výroba tepelnou degradační biomasy, např. už běžící výroba ze skořápek kokosových ořechů. Po namletí se biomasa odplyňuje procesem pyrolýzy (tepelný rozklad bez přístupu vzduchu). Vzniklému produktu se říká biochar. Samotný biochar je pouhým okem nerozeznatelný od aktivního uhlí, nicméně jeho vlastnosti pro sorpce ještě nejsou plně optimální. Stále se v něm nachází navázané zbytky vody a jiných příměsí (dehtů), které se doposud neoddělily z matrice biocharu. Proto se následně aktivuje při vyšší teplotě na zmíněné aktivní uhlí. Proces aktivace sestává ze zahřátí vzorku na teplotu mezi 800 – 1 000 °C, kdy se jím zároveň prohání plyn (většinou vzduch, CO₂ nebo vodní pára), který významně urychluje reakci a pomáhá odstraňovat odpadní látky, které se tím uvolňují z pórů, a tím jsou čištěny. Za těchto podmínek je u uhlí možno dosáhnout největší plochy povrchu, a lze jej tak užít jako kvalitní adsorbent. [1]

Během reakce bez kyslíku dochází k rovnici (1):



pro případ aktivace CO₂. Výsledným produktem je tak aktivní uhlí a oxid uhelnatý.

2 Výroba aktivních sorbentů

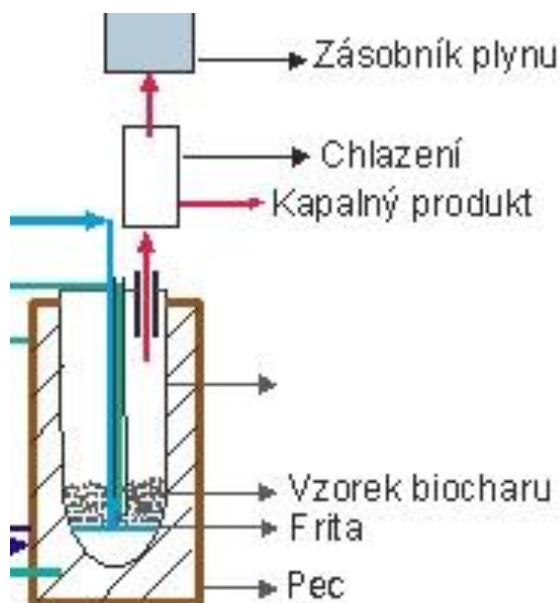
K výrobě aktivního uhlí byly v tomto případě použity následující kroky:

2.1 Úprava biomasy

Organické zbytky skořápek vlašských ořechů byly nejprve nadrceny na nožovém mlýně. Z nadrceného materiálu byla síťovou analýzou odseparována frakce vzorku <2 mm, která byla použita pro pyrolýzu. Produktem pyrolýzy byl biochar (RSC-600). Jeho následnou aktivací vznikl aktivovaný biochar (RSC-800). Vzorky vstupního materiálu, biocharu (RSC-600) a aktivovaného biocharu (RSC-800) o velikosti zrna $<0,2$ mm byly použity pro stanovení jodového čísla. Vzorek RSC-600 byl před vlastním měřením sušen po dobu tří hodin při 105 °C v sušárně.

2.2 Pyrolýza a aktivace vzorku

Již zmíněná takto upravená frakce skořápek vlašských ořechů <2 mm byla umístěna do křemenného reaktoru, utěsněna a následně zahřívána na teplotu 600 °C ve vertikální odporové peci. Během ohřevu došlo k odplynění vzorku a odparu vody a těkavých organických látek. Tyto složky byly od sebe odseparovány chlazením. Aby byl využit nejvyšší sorpční potenciál vzorku, byla nutná jeho aktivace. 50 g vzorku bylo nasypáno do křemenného reaktoru, ten byl vložen do vertikální odporové pece. Reaktor byl propláchnut dusíkem, aby byl odstraněn zbytek vzduchu z křemenného reaktoru nad vzorkem. Pec byla pomocí programu a zahřívána rychlostí 20 °C/min na 800 °C. Po dosažení této teploty uvnitř vzorku byl do reaktoru z tlakové lahve dávkován oxid uhličitý (CO_2) rychlostí $16 \text{ dm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ po dobu tří hodin.



Jak je patrné z obr. 1, aparatura byla tvořena pecí, reaktorem se vzorkem, plynovým přívodem a systémem odčerpávání plynu do plynojemu, z něž bylo provedeno kontrolní měření. Výtěžek aktivovaného biocharu byl $62,3 \text{ hm.}\%$. Dále se uvolnilo $5,5 \text{ hm.}\%$ kapalného podílu. Plyn a ztráty činí $32,2 \text{ hm.}\%$.

Obr.1: schéma aparatury pro aktivaci vzorku [2]

Tab.1: procentuální zastoupení majoritních plynů vznikajících v průběhu aktivace

	RSC1-800
CO (%)	54.45
CO_2 (%)	32.01
H_2 (%)	9.10
N_2 (%)	2.64
CH_4 (%)	1.75

2.3 Měření koncentrací plynů

Oddělení kapalných látek ze surového plynu probíhá ve dvou stupních. V prvním stupni byl surový plyn vzdušně chlazen na teplotu okolí a došlo ke kondenzaci kapalných produktů. Ve druhém stupni byly za intenzivního chlazení etanolem při $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ odseparovány zbytky kapalného podílu ze surového plynu. Zchlazený plyn byl poté jímán do plynojemu o obsahu 130 dm^3 . Stanovení koncentrace uvolňovaných plynů během zahřívání v reaktoru bylo provedeno čidlem umístěným v plynojemu, zároveň byl plyn v plynojemu po skončení zplyňování odebrán do skleněných vzorkovnic a analyzován plynovou chromatografií na dvou přístrojích *Agilent Technologies 6890N* vybavených kapilárními kolonami ($25\text{ m}\times 0.25\text{ mm}$) s použitím plameno-ionizačního (FID) a tepelně vodivostního (TCD) detektoru. Plyny O_2 , N_2 a CO byly stanovené na koloně *HP-MOLSIV* ($40\text{ }^{\circ}\text{C}$) s nosným plynem He ($5\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$) použitím TCD. Podrobně je procentuální zastoupení vidět v tabulce 1.

2.4 Jodové číslo

Zároveň byl proveden test na jodové číslo dle normy *ASTMD4607*. Vzorek byl odvážen na analytických vahách. Pro odstranění síry, která by mohla interferovat se stanovením, byl vzorek po přidavku 10% HCl zahříván na kahanu a sloučen se 100 cm^3 jodinu (směs elementárního jódu a jodidu draselného ve vodě). Po přefiltrování byla titrací s thiosíranem sodným ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) zjištěna koncentrace jodu, který se nenavázal do pórů. Následně bylo vypočtena reziduální koncentrace a jodové číslo pro všechny tři vzorky: pro aktivovaný biochar $654\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, pro biochar $22\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, a konečně pro sušené skořápky $132\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

3 Závěr a diskuse

V průběhu práce se podařilo procesem zpracování a úpravy odpadní biomasy vyrobit vlastní aktivní uhlí, které mělo uspokojivou hodnotu jodového čísla, a dokázat tak, že kvalita aktivního uhlí vyrobeného z odpadní biomasy, co se sorpce týče, může konkurovat klasickému komerčně prodávanému aktivnímu uhlí.

Poděkování

Za teoretickou průpravu, vedení práce a sympatický přístup děkuji doktorkám Švábové a Bičákové a laborantce paní Borecké z Ústavu struktury a mechaniky hornin AV ČR. Z prezentací prvních dvou jmenovaných jsem pak vycházel i při sepisování této práce.

Reference

- [1] M. Švábová et al. *Biochar as an effective material for acetone sorption and the effect of surface area on the mechanism of sorption*. Journal of Environmental Management 348 (2023)
- [2] O. Bičáková et al. *The effect of carbonization temperature on textural properties of sewage sludge-derived biochars as potential adsorbents*. Journal of Environmental Management 359 (2024)