

ВИКОРИСТАННЯ ТА РЕГЕНЕРАЦІЯ АКТИВОВАНОГО ВУГІЛЛЯ

Вінницький національний технічний університет

Анотація

Активоване вугілля є універсальним адсорбентом і знаходить широке застосування в багатьох галузях промисловості. У харчовій промисловості, наприклад у виробництві цукру, алкогольних напоїв, жирів і олій, вони покращують колір, смак і придатність харчового матеріалу. У хімічній і фармацевтичній промисловості рідкі препарати освітлюють і видаляють небажані компоненти. Іонообмінники з активованим вугіллям багато в чому кращі, ніж синтетичні та мінеральні іоніти. Їх застосування в якості пористих газових електродів добре відоме і буде розвиватися з їх масовим виробництвом. Вони є чудовими адсорбентами для відновлення органічних розчинників, дорогоцінних металів і сірки.

Ключові слова: активоване вугілля, адсорбція, десорбція.

Abstract

Activated carbon is a universal adsorbent and is widely used in many industries. In the food industry, for example in the production of sugar, alcoholic beverages, fats and oils, they improve the color, taste and suitability of the food material. In the chemical and pharmaceutical industry, liquid preparations clarify and remove unwanted components. Ion exchangers with activated carbon are in many ways better than synthetic and mineral ions. Their use as porous gas electrodes is well known and will develop with their mass production. They are excellent adsorbents for the recovery of organic solvents, precious metals and sulfur.

Keywords: activated carbon, adsorption, desorption.

Вступ

Активоване вугілля - вуглецевий матеріал з високопористою структурою. За допомогою різних фізичних і хімічних обробок його поверхні можна надати різні функціональні властивості. Для синтезу активованого вугілля можна використовувати різні прекурсори, такі як викопне паливо, сільськогосподарські відходи, лігноцелюлозні відходи тощо. У літературі повідомляється про низку статей, присвячених синтезу, характеристикам і різним застосуванням активованого вугілля. Особливу увагу було приділено основним властивостям активованого вугілля та його хімічному складу поверхні, що виникла внаслідок фізичної та хімічної обробки.

Обговорення результатів досліджень

Активоване вугілля (АВ) відноситься до високовуглецевих матеріалів, що мають високу пористість і сорбційну здатність, виготовлену з деревини, шкаралупи кокосового горіха, вугілля та шишок тощо. АВ є одним із часто використовуваних адсорбентів, які використовуються в різних галузях промисловості для видалення численних забруднюючих речовин з водою і повітрям. Оскільки АВ, синтезований із продуктів сільського господарства та відходів, виявився прекрасною альтернативою традиційно використовуваним невідновлюваним і дорогим джерелам. Для приготування АВ використовуються два основних процеси: карбонізація та активація. У першому процесі прекурсори піддаються високій температурі, від 400 до 850°C, щоб видалити всі леткі компоненти. Висока підвищена температура видаляє всі невуглецеві компоненти з прекурсора, такі як водень, кисень і азот, у формі газів і смол. Цей процес дає вугілля з високим вмістом вуглецю, але з низькою площею поверхні та пористістю. Однак другий крок включає в себе активацію раніше синтезованого вугілля. Збільшення розміру пор під час процесу активації можна розділити на три категорії: відкриття раніше недоступних пор, розвиток нових пор шляхом вибіркової активації та розширення існуючих пор [1].

Зазвичай використовуються два підходи, фізичний і хімічний, для активації, щоб отримати бажану площу поверхні та пористість. Фізична активація включає в себе активацію карбонізованого вугілля за допомогою окислювальних газів, таких як повітря, вуглекислий газ і пара при високих температурах (між 650 і 900 °C). Вуглекислий газ зазвичай є кращим через його чисту природу, легкість у використанні та керований процес активації близько 800°C. Високу однорідність пор можна отримати за допомогою активації вуглекислого газу порівняно з парою. Однак для фізичної активації пара є набагато кращою порівняно з вуглекислим газом, оскільки можна виробляти змінний струм із відносно

великою площею поверхні. Завдяки меншому розміру молекули води, її дифузія в структурі вугілля відбувається ефективно [2].

Однак хімічний підхід передбачає змішування прекурсора з активуючими агентами (NaOH, KOH і FeCl₃ тощо). Ці активуючі агенти діють як окислювачі, а також як зневоднювачі. У цьому підході карбонізація та активація проводяться одночасно при порівняно нижчій температурі 300-500°C порівняно з фізичним підходом. Як наслідок, він впливає на піролітичний розклад, а потім призводить до розширення покращеної пористої структури та високого виходу вуглецю. Основними перевагами хімічного підходу над фізичним є низька температура, висока мікропористість структур, велика площа поверхні та мінімальний час завершення реакції.

Перевагу методу хімічної активації можна пояснити на основі моделі, запропонованої Кімом та його співробітниками [3], згідно з якою в АВ знаходяться різні сферичні мікродомени, відповідальні за утворення мікропор. З іншого боку, мезопори розвиваються в міжмікродомених областях. Експериментально вони утворили активоване вугілля зі смоли на основі фенолу шляхом хімічної (з використанням KOH) і фізичної (з використанням пари) активації. Результати показали, що АВ, синтезований шляхом активації KOH, мав велику площу поверхні 2878 м²/г порівняно з 2213 м²/г шляхом активації Steam. Крім того, було виявлено, що інші фактори, такі як розмір пор, площа поверхні, об'єм мікропор і середня ширина пор, є кращими в умовах активації KOH порівняно з активацією парою [4].

Залежно від розміру частинок і методу приготування, його можна класифікувати на три типи: активне АВ, гранульоване АВ і гранульоване АВ. Активне АВ формується з дрібних гранул розміром 1 мм із середнім діапазоном діаметрів 0,15-0,25 мм. Гранульоване АВ має порівняно більший розмір і меншу площу зовнішньої поверхні. Гранулят АВ використовується для різноманітних застосувань у рідкій та газоподібній фазах залежно від співвідношення їхніх розмірів[5].

Механізм адсорбції різноманітних забруднюючих речовин на АВ дуже важливий для розробки. В основному беруть участь чотири процеси; (а) об'ємне перенесення, (б) плівкова дифузія, (с) пориста дифузія та (d) внутрішньочастинкова дифузія. Об'ємний перенос включає транспортування молекул адсорбату у фазі розчину і відбувається миттєво. У формі плівкової дифузії молекули адсорбату переносяться на зовнішню поверхню молекули адсорбенту гідродинамічною межею. Пориста дифузія включає перенесення молекул адсорбату в пори адсорбенту, таким чином зменшуючи загальну швидкість адсорбції. Нарешті, дифузія всередині частинок включає дифузію молекул адсорбату ззовні адсорбенту в пори адсорбенту, а також уздовж поверхні стінок пор [6].

Водневий зв'язок також відіграє важливу роль в адсорбції органічних ароматичних сполук на АВ. Ці взаємодії існують між функціональними групами, такими як NH в атразині та OH у парацетамолі адсорбенту та АВ. Враховуючи конкретний механізм, групи OH, присутні на поверхні АВ, утворюють водневий зв'язок з функціональними групами, присутніми в органічних адсорбатах. Сумарна інтенсивність взаємодій регулює величину адсорбції. У цьому механізмі утворюються деякі комплекси між молекулами розчинника та поверхневими оксидами, які можуть блокувати міграцію молекул розчиненої речовини ззовні до мікропористої структури АВ [7]. Ці взаємодії сильно залежать від температури, оскільки вони зникають із підвищенням температури через зростання кінетичної енергії адсорбованих молекул.

Іони металів взаємодіють з АВ через взаємодії катіонів C π і таким чином адсорбуються на його поверхні та в порах. У літературі повідомляється про низку робіт, які відзначають використання взаємодії C π -катіонів для адсорбції іонів важких металів на АВ. Адсорбцію іонів Pb(II) і Cd(II) на АВ, попередньо активованому фізичною (пара) і хімічною обробкою (H₃PO₄ і KOH), досліджував Ель-Хендаві. З трьох процесів активаційної обробки найефективнішою була активація хімічної обробки H₃PO₄ з максимальною адсорбційною здатністю 139 мг/г для Pb(II) і 129 мг/г для Cd(II). Іони Pb(II) були видалені або адсорбовані натомість іонам Cd(II) через їх нижчу розчинність і нижчу вимогу рН для комплексоутворення [8]. Інша група дослідників [9] синтезувала активоване вугілля шляхом хімічної обробки NaOH і використовувала його для адсорбції іонів Cu(II) і Cd(II). Максимальна адсорбційна здатність, розрахована за ізотермою Ленгмюра для іонів Cu(II) і Cd(II), становила 118,06 і 88,42 мг/г відповідно. Було виявлено, що адсорбційна здатність сильно залежить від дози адсорбенту.

Також активоване вугілля та його композити можна використовувати як каталізатор або носій каталізатора для різних хімічних реакцій, таких як гідроліз, гідрування, етерифікація та гідрування. Вуглецевий каталізатор, що має аморфну морфологію та високореакційноздатні групи, такі як -COOH, -OH і -SO₃H, діє як ефективний каталізатор для гідролізу чистої целюлози до глюкози, що було неможливо з використанням традиційних каталізаторів, таких як Amberlyst-15, Нафіон і Н-морденіт. Вуглецевий каталізатор підвищив швидкість гідролізу завдяки низькій потребі в енергії

активації. Висока продуктивність каталізатора пояснюється його схильністю адсорбувати 1,4-глюкан [2].

Регенерація дуже важлива, оскільки вона допомагає збільшити продуктивний термін служби адсорбенту та підвищує його практичну корисність. Що стосується регенерації активованого вугілля, то це можна зробити різними методами, і деякі з них пояснюються нижче.

- термічна регенерація

Цей метод передбачає температурну обробку, яка здійснюється за допомогою печей з нерухомим шаром, печей з киплячим шаром і обертових печей. При цьому з поверхні адсорбенту можна видалити адсорбовані гази, такі як вуглекислий газ, частково окислені забруднення та тверді частинки. Він включає газифікацію забруднювачів організму, висушування при 105°C і піроліз в інертній атмосфері. Однак через умови високої температури ефективність адсорбції адсорбенту різко погіршується.

- хімічна регенерація

У цьому методі певні хімічні речовини використовуються для регенерації адсорбенту шляхом десорбції адсорбованих молекул з поверхні адсорбенту. Ефективність цього методу значною мірою залежить від типу забруднювача, присутнього на або у відпрацьованому активованому вугіллі. Цей метод зазвичай призводить до нульового виснаження вуглецю та допомагає підтримувати фактичну адсорбційну здатність активованого вугілля.

- електрохімічна регенерація

Ця технологія досить ефективна, оскільки передбачає використання помірної температури і не вимагає додавання хімікатів. У цьому методі органічні забруднювачі, адсорбовані на поверхні активованого вугілля, втрачаються на місці, при цьому структурна цілісність і характеристики вуглецю не змінюються. Основні механізми включають електроокислення, електровідновлення та електросорбцію [10].

- Біорегенерація

Він передбачає використання мікробних агентів для відновлення адсорбційної здатності та поверхневої активності АВ. Біорегенерація відбувається, коли види органічних забруднень можуть бути легко десорбовані. Градієнт концентрації органічних забруднень між адсорбентом і масою рідини сприяє біорегенерації. Цей двоетапний процес десорбції та біологічного видалення адсорбованої органіки був перевірений у замкнутій рециркуляційній періодичній системі [1].

Висновки

Описана загальна активність активованого вугілля щодо різних забруднюючих речовин. Представлені дані підкреслюють необхідність присутності основних функціональних елементів на поверхні активованого вугілля для адсорбції та зберігання вуглекислого газу. Адсорбційна здатність активованого вугілля залежить від площі поверхні, розміру та об'єму пор, функціональних можливостей поверхні та вмісту мінеральних речовин. Для синтезу активованого вугілля можна використовувати різні прекурсори, такі як викопне паливо, сільськогосподарські відходи та лігноцелюлоза. Завдяки своїм привабливим властивостям, він служить потенційним заявником для адсорбції важких металів, барвників, пестицидів і фармацевтичних стоків. Активоване вугілля також допомагає зберігати різні гази, такі як вуглекислий газ, метан і водень. Незважаючи на такі широкі сфери застосування, ми вважаємо, що його застосування ще можна досліджувати в різних інших галузях.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. D.-W. Kim, H.-S. Kil, K. Nakabayashi, S.-H. Yoon, and J. Miyawaki, "Structural elucidation of physical and chemical activation mechanisms based on the microdomain structure model," *Carbon*, vol. 114, pp. 98–105, 2017.
2. J. A. Menéndez, J. Phillips, B. Xia, and L. R. Radovic, "On the modification and characterization of chemical surface properties of activated carbon: in the search of carbons with stable basic properties," *Langmuir*
3. H. Boehm, "Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons," *Carbon*, vol. 32, pp. 759–769, 1994.
4. C. L. Mangun, K. R. Benak, M. A. Daley, and J. Economy, "Oxidation of activated carbon fibers: effect on pore size, surface chemistry, and adsorption properties," *Chemistry of Materials*, vol. 11, pp. 3476–3483, 1999.
5. R. K. Liew, E. Azwar, P. N. Y. Yek et al., "Microwave pyrolysis with KOH/NaOH mixture activation: a new approach to produce micro-mesoporous activated carbon for textile dye adsorption," *Bioresource Technology*, vol. 266, pp. 1–10, 2018.
6. Z. Jeirani, C. H. Niu, and J. Soltan, "Adsorption of emerging pollutants on activated carbon," *Reviews in Chemical Engineering*, vol. 33, pp. 491–522, 2017.
7. L. Khezami and R. Capart, "Removal of chromium (VI) from aqueous solution by activated carbons: kinetic and equilibrium studies," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 123, pp. 223–231, 2005.
8. V. C. Srivastava, I. D. Mall, and I. M. Mishra, "Adsorption of toxic metal ions onto activated carbon: study of sorption behaviour through characterization and kinetics," *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, vol. 47, pp. 1269–1280, 2008.

9. C. Faur, H. METivier-Pignon, and P. Le Cloirec, "Multicomponent adsorption of pesticides onto activated carbon fibers," *Adsorption*, vol. 11, pp. 479–490, 2005.

10. Rivera-Utrilla J. Activated carbon surface modifications by adsorption of bacteria and their effect on aqueous lead adsorption / J. Rivera-Utrilla, I. Bautista-Toledo, M. A. Ferro-García, // *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*.– 2001.Vol. 76. – P. 1209–1215.

Сандул Ольга Миколаївна – аспірантка кафедри екології, хімії та технологій захисту довкілля, Вінницький національний технічний університет, м. Вінниця, e-mail: sandulola11@gmail.com

Тітов Тарас Сергійович – канд. хім. наук, доцент кафедри екології, хімії та технологій захисту довкілля, Вінницький національний технічний університет, м. Вінниця

Хутько Марина Василівна – старший лаборант кафедри екології, хімії та технологій захисту довкілля, Вінницький національний технічний університет, м. Вінниця

Olga M. Sandul – Postgraduate of the Department of Ecology, Chemistry and Environmental Protection Technologies, Vinnytsia National Technical University, Vinnytsia, e-mail: sandulola11@gmail.com

Taras S. Titov – Cand. Sc. (Chemistry), Associate Professor of the Department of Ecology, Chemistry and Environmental Protection Technologies, Vinnytsia National Technical University, Vinnytsia

Maryna V. Khutko – Senior laboratory assistant of the Department of Ecology, Chemistry and Environmental Protection Technologies, Vinnytsia National Technical University, Vinnytsia