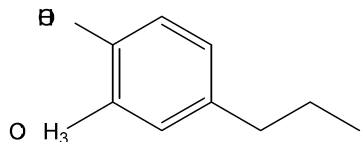


ВУГЛЕЦЬВМІСНА СИРОВИНА ДЛЯ ОДЕРЖАННЯ ВУГЛЕЦЕВИХ СОРБЕНТІВ

Ліпіди – жири, воски, смоли (розчинні в бензолі, хлороформі, спиртах, ацетоні)

Вуглеводи – $C_n(H_2O)_m$ лінійні та циклічні полімери

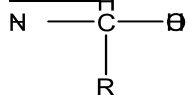
Лігнін – полімерні сполуки, що містять ароматичні цикли на основі:



Два варіанти – розчинення целюлози за допомогою кислотного гідролізу,

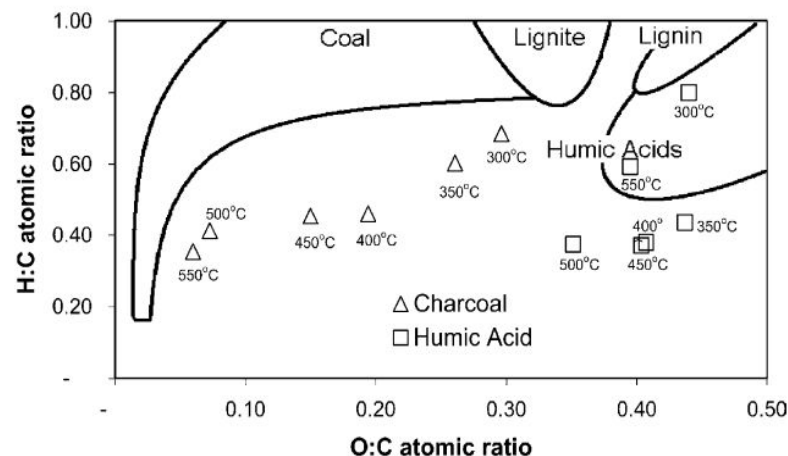
розчинення лігніна діоксаном.

Білки – полімери на основі амінокислот:



Співвідношення основних типів сполук в рослинній сировині:

	C	H	O	N	S
Ліпіди	80	11	9	-	-
Целюлоза	44	6	50	-	-
Лігнін	60	7	33	-	-
Білки	54	8	21	16	1



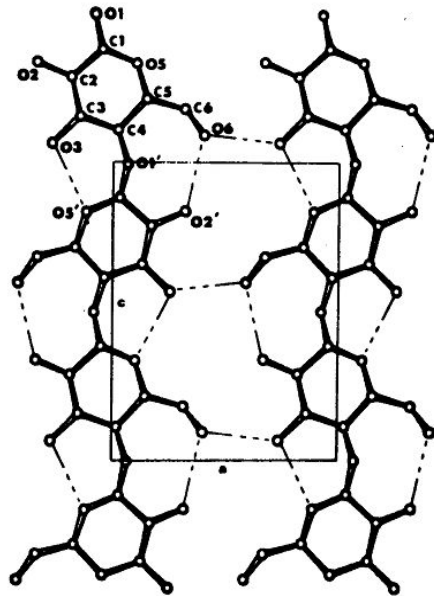
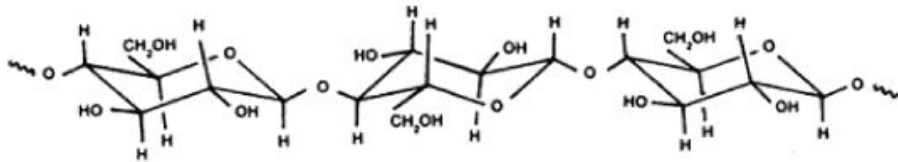
Морські організми: ліпіди та білки становлять до 70-80%, $H/C=1,7-1,9$

Наземні організми: лігнін та целюлоза становлять до 80-90%,

$H/C=1,0-1,5$

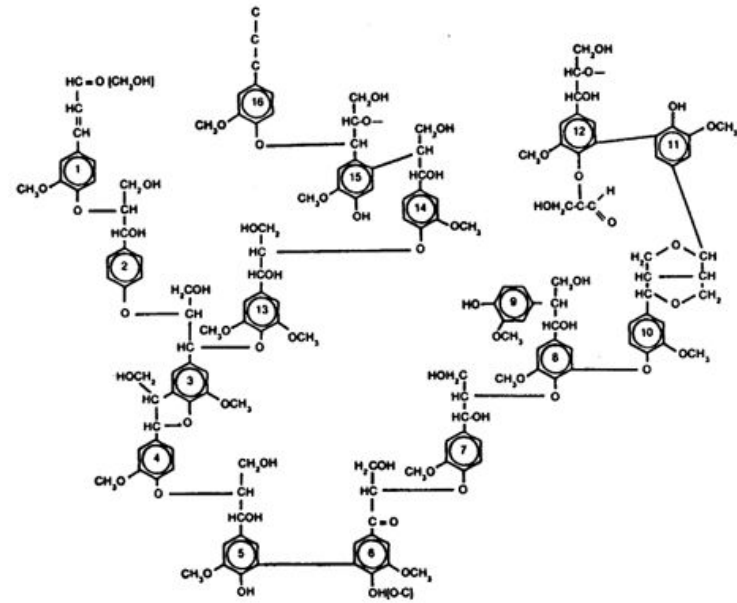
Будова основних компонентів вуглецевмісної сировини

ЦЕЛЮЛОЗА – природний полімер (мономер – β -глюкози), що містить нормальні ланцюги. Ступінь полімеризації складає 5-10 тисяч, може досягати 15 тисяч. Целюлоза – кристалічний полімер. Целюлоза нерозчинна в більшості розчинників включаючи концентрований луг. Її важко виділити оскільки вона міцно зв'язана з лігніном та геміцелюлозою.



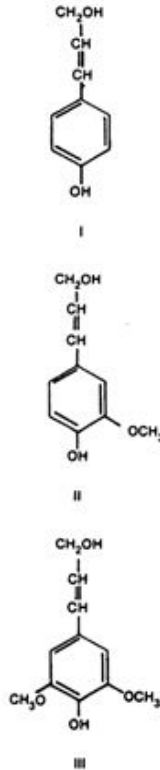
Лінійна, аксіальна та планарна будова целюлози

ЛІГНІН



Структура лігніну

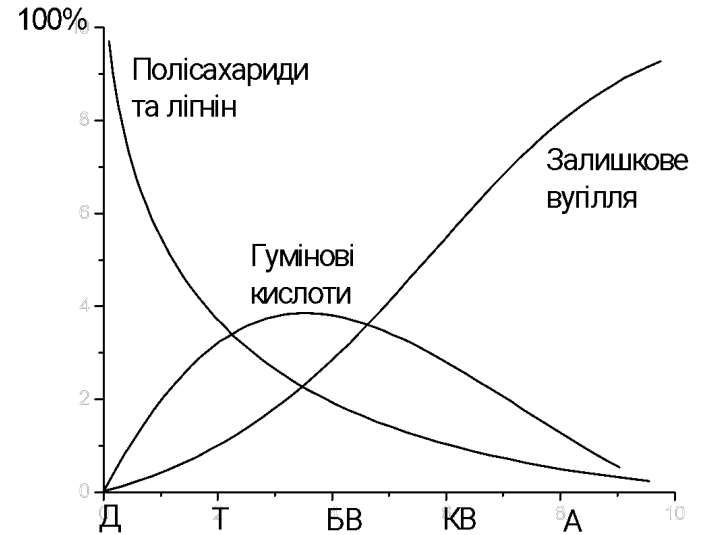
Мономери-компоненти лігніну



ГЕМІЦЕЛЮЛОЗИ – суміші поліоз до яких входять глюкоза, маноза, галактоза, галактуранові кислотні залишки та інші. Геміцелюлози мають значно нижчу молекулярну масу ніж целюлоза. Геміцелюлози розчинні в лугах та гідролізують у кислотах.

Еволюція сировини рослинного походження (% мас.)

	Деревина	Торф	Буре вугілля	Кам'яне вугілля	Антрацит
С	50	55	70	85	96
Н	6	6	5	6	2
О+N+S	44	39	25	9	2



ПІРОЛІЗ (КАРБОНІЗАЦІЯ) – нагрівання вуглецевмісної сировини в атмосфері інертного газу або в вакуумі. В результаті піролізу за рахунок фізико-хімічних перетворень летка частина сировини видаляється, а матеріал збагачується на вуглець. Піроліз вуглецевмісної сировини проводять як правило в температурному інтервалі 300-800°C зі швидкістю нагріву 5-20° С/хв.

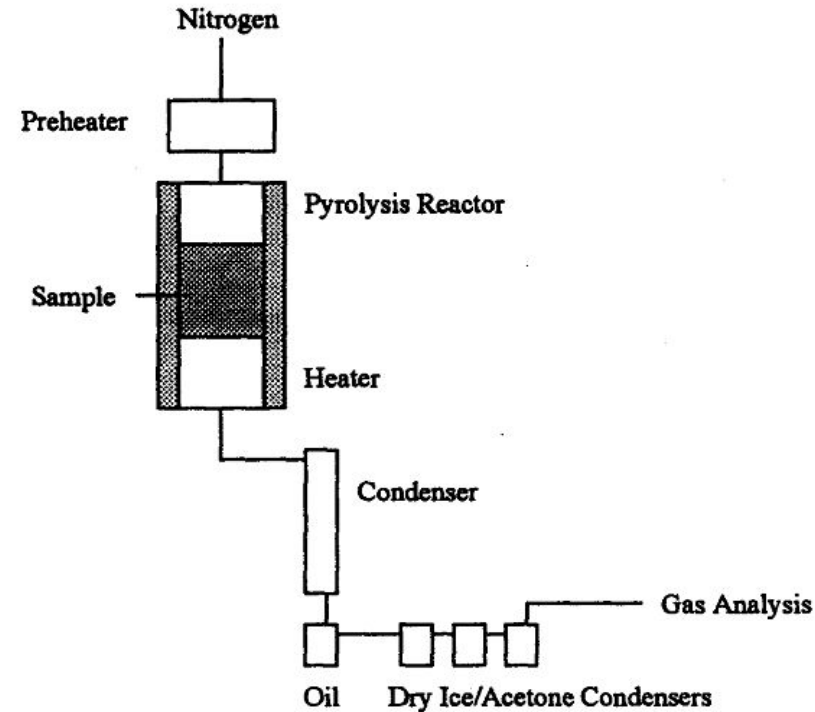
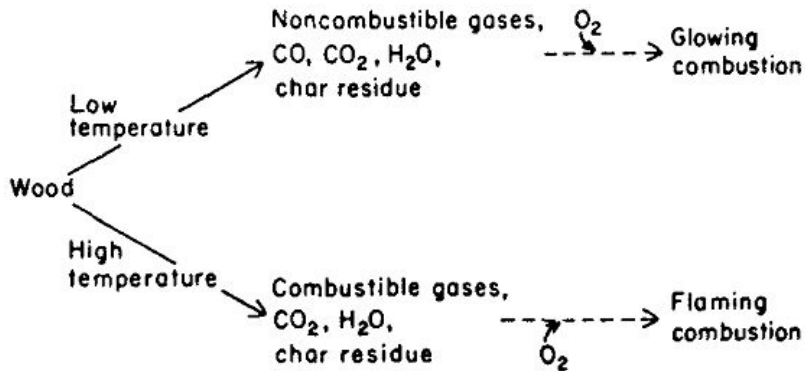
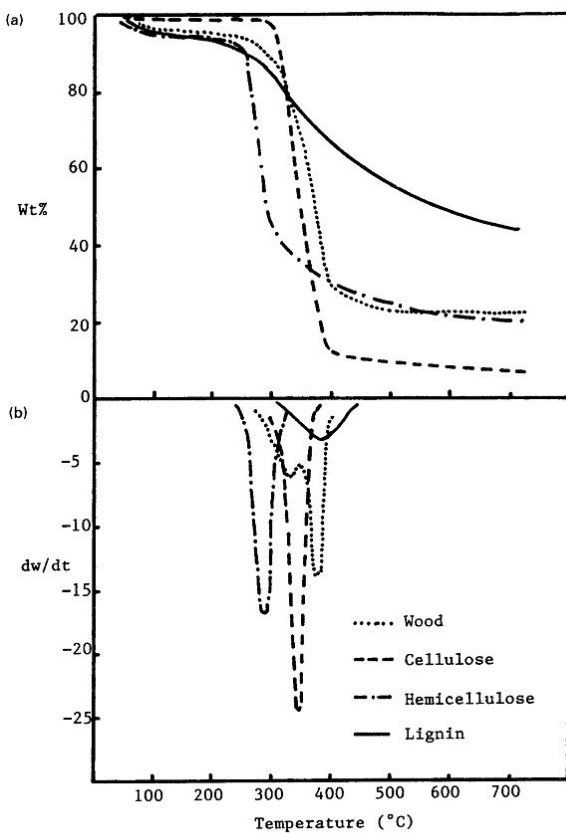
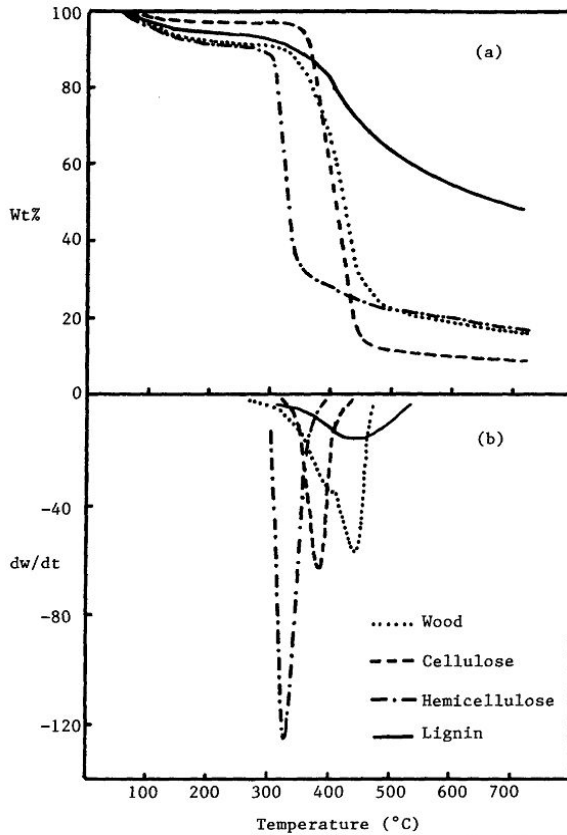


Схема установки для дослідження процесу піролізу

ПІРОЛІЗ КОМПОНЕНТІВ РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ



5°C/хв.



80°C/хв.

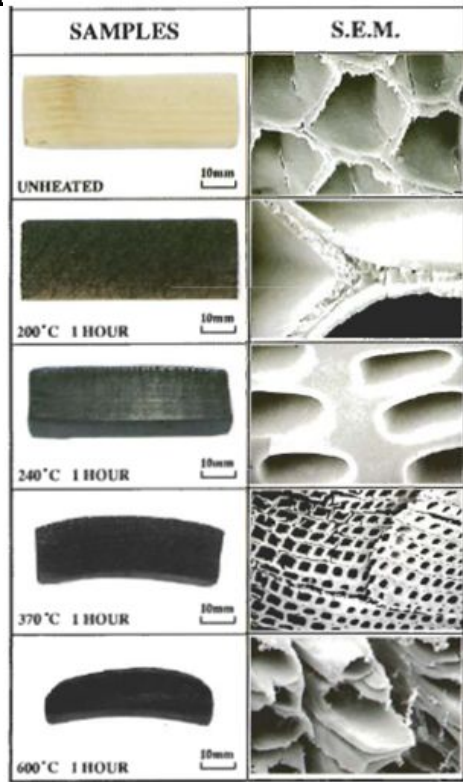
ТГ и ДТГ анализ вуглецьвмісних зразків

Table 4. Temperature ranges and temperatures of maximum weight loss for the pyrolysis of wood, cellulose, hemicellulose and lignin by TGA (nomenclature defined in Fig. 9)

	Heating rate (K min ⁻¹)	T ₁ (°C)	T _{max,1} (°C)	T ₂ (°C)	T _{max,2} (°C)	T ₃ (°C)
Wood	5	260	325	340	385	405
	20	260	340	360	400	420
	40	270	375	380	410	440
	80	280	400	410	450	480
Cellulose	5	—	—	310	350	380
	20	—	—	325	370	405
	40	—	—	300	385	425
	80	—	—	310	390	430
Hemicellulose	5	250	285	320	—	—
	20	270	310	330	—	—
	40	280	320	360	—	—
	80	290	325	400	—	—
Lignin	5	—	—	300	380	430
	20	—	—	300	390	460
	40	—	—	300	420	500
	80	—	—	300	460	530

- Зі збільшенням температури піролізу закономірно зменшується вихід карбонізату та збільшується газовиділення та виділення рідких продуктів.
- Чим більшою є температура, тим більше виділяється вуглеводнів, рідини (містить великий вміст кисню), за низьких температур виділяють в основному CO_x та вода.
- Існують дві температурні області термічного розкладу деревини: низькотемпературна – розкладання геміцелюлози та початок розкладання целюлози та високотемпературна – остаточний розклад целюлози. Термічний розклад лігніну спостерігається в усьому температурному інтервалі.

«Сітка»
макротекстури
в результаті піролізу



Зміна мікроструктури в результаті піролізу

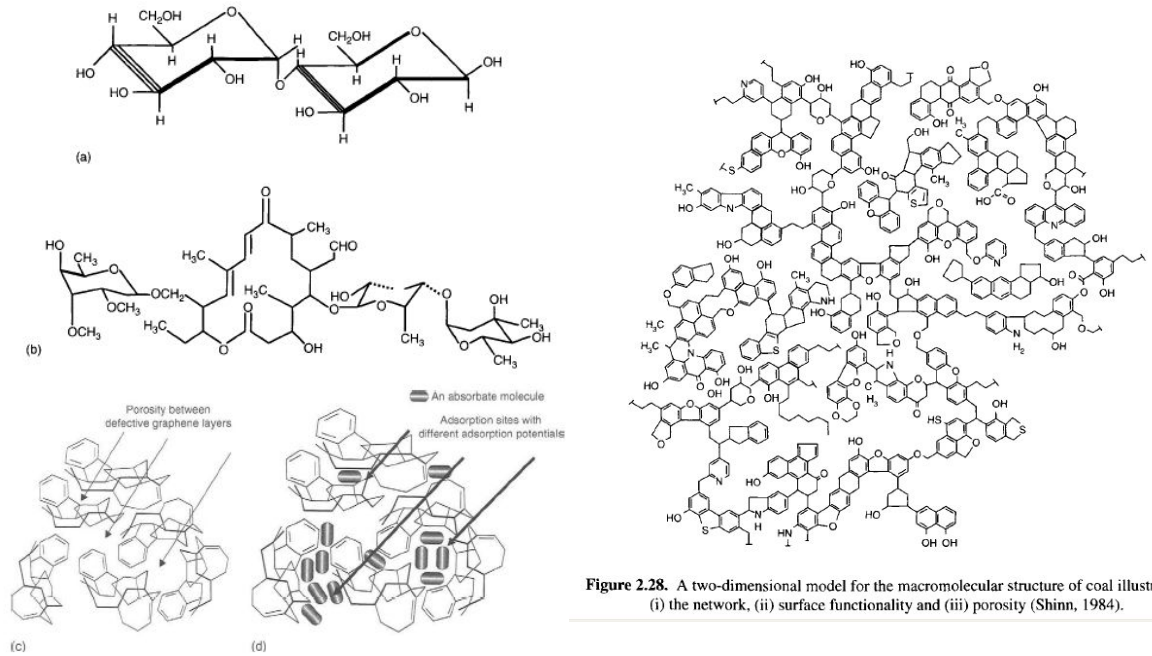
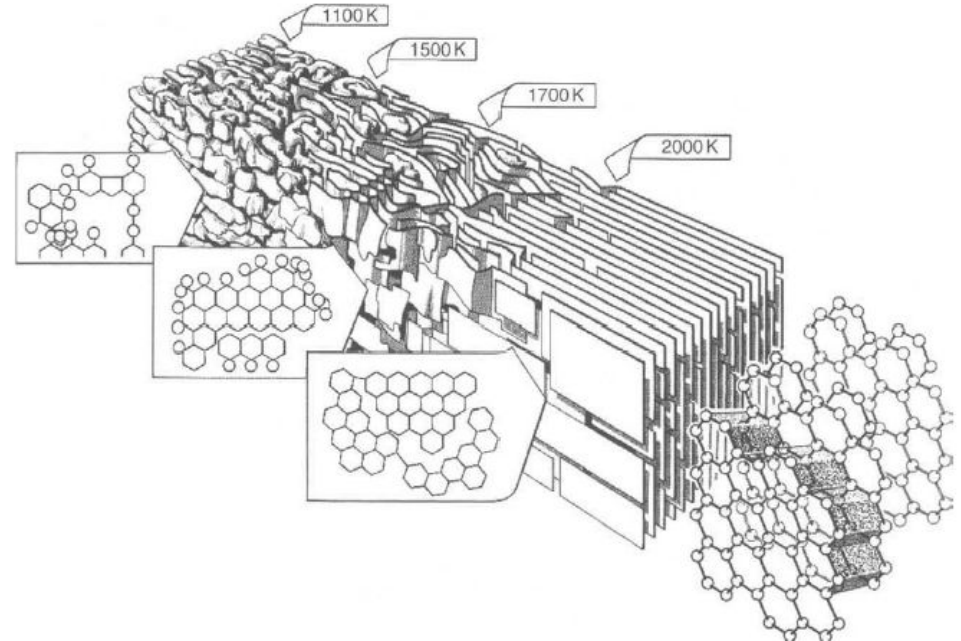
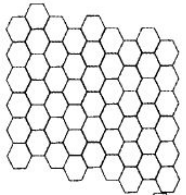


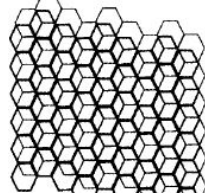
Figure 2.28. A two-dimensional model for the macromolecular structure of coal illustrating (i) the network, (ii) surface functionality and (iii) porosity (Shinn, 1984).



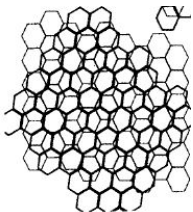
Графеновий шар



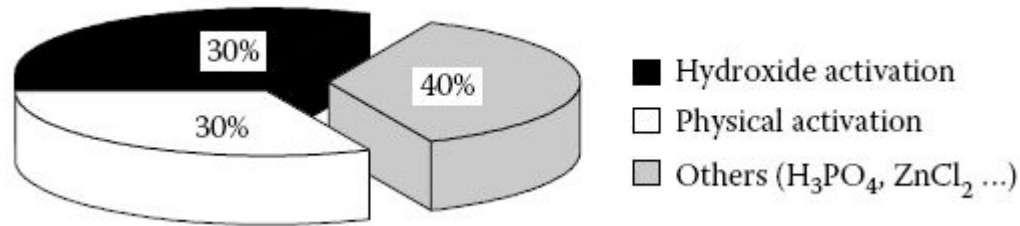
«Правильний» зсув



Турбостратна структура



АКТИВАЦІЯ



Фізична активація – за допомогою O₂, H₂O, CO₂. Їхня здатність до окиснення змінюється як 10¹⁴:18:1 (10⁵:3:1), тому окиснення киснем проводять при 350-450, CO₂ при 850-900, H₂O при 650-750°C.

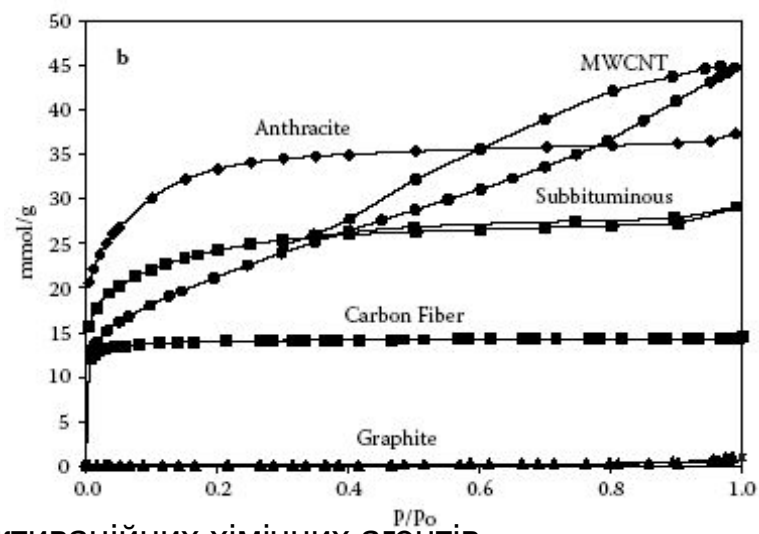
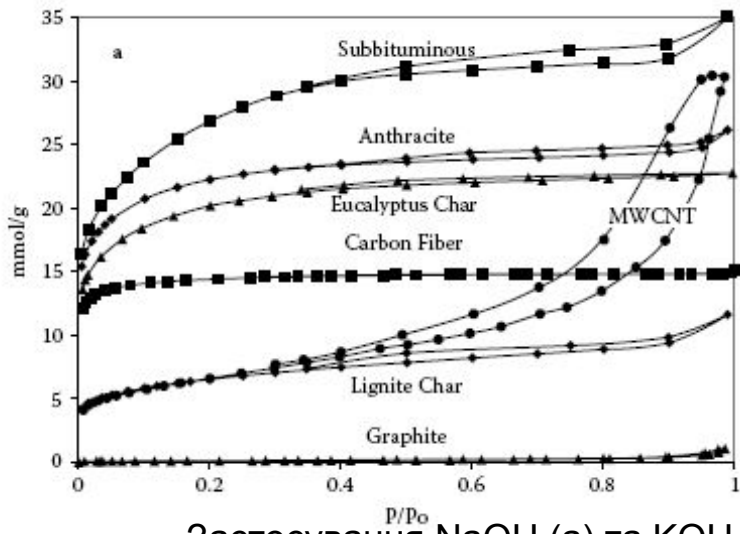
Активація	Δ	Густина, г/см ³		S _{пит.} , м ² /г		V _с , см ³ /г	
		δ	ρ	CO ₂	N ₂	Загальний	>30 nm
Карбонізат	0	1,18	2,18	760	880	0,39	0,03
CO ₂	0,2	0,99	2,18	1160	880	0,55	0,03
CO ₂	0,38	0,79	2,18	1780	920	0,81	0,07
CO ₂	0,60	0,57	2,22	2510	820	1,30	0,11
O ₂	0,18	1,07	2,18	1160	850	0,48	0,02
Повітря	0,49	0,88	2,22	1480	720	0,69	0,04
Повітря	0,64	0,93	2,22	1250	680	0,63	0,04

ρ - густина твердої фази,

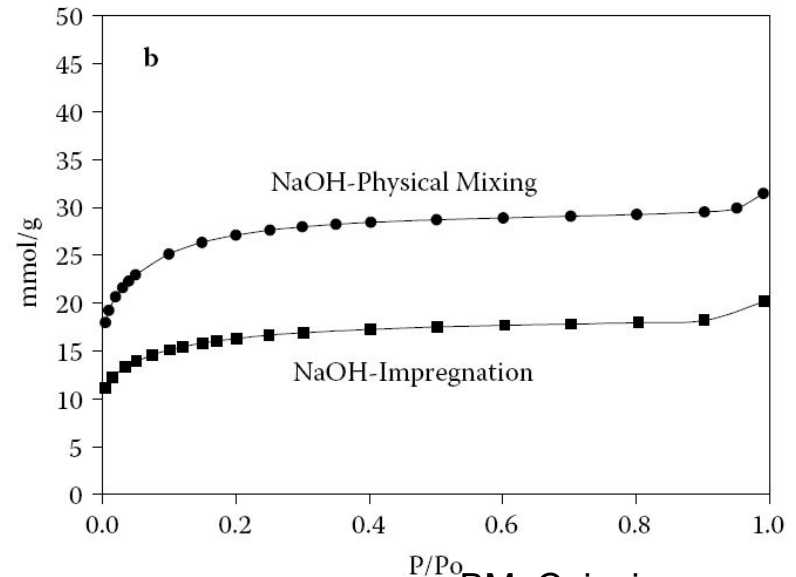
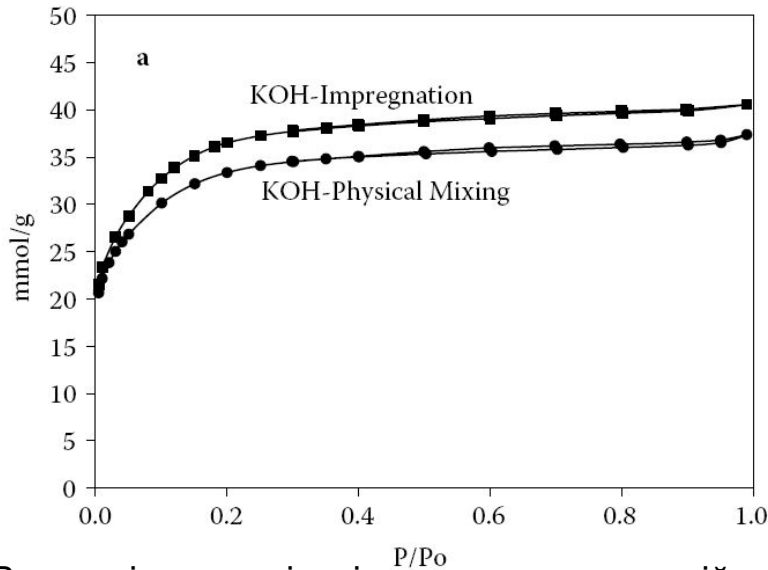
δ - уявна густина – маса, віднесена до об'єму зерна (гранули),

γ - насипна густина маса одного кубічного сантиметру сорбенту

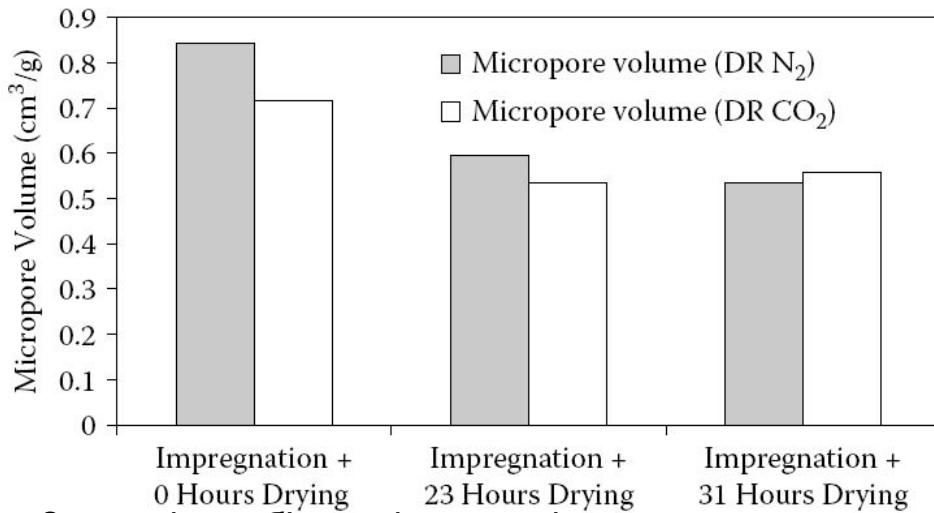
ХІМІЧНА АКТИВАЦІЯ включає стадії: просочування (фізичне змішування), термічна обробка, відмивка хімічного агента. На відміну від фізичної активації хімічна активація потребує нижчих температур обробки, але містить додаткову стадію – відмивку одержаного ВМ.



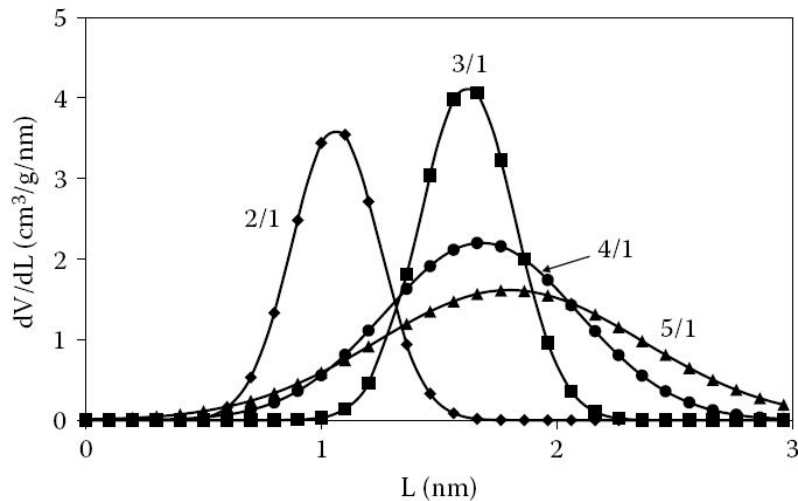
Застосування NaOH (а) та KOH (б) як активаційних хімічних агентів



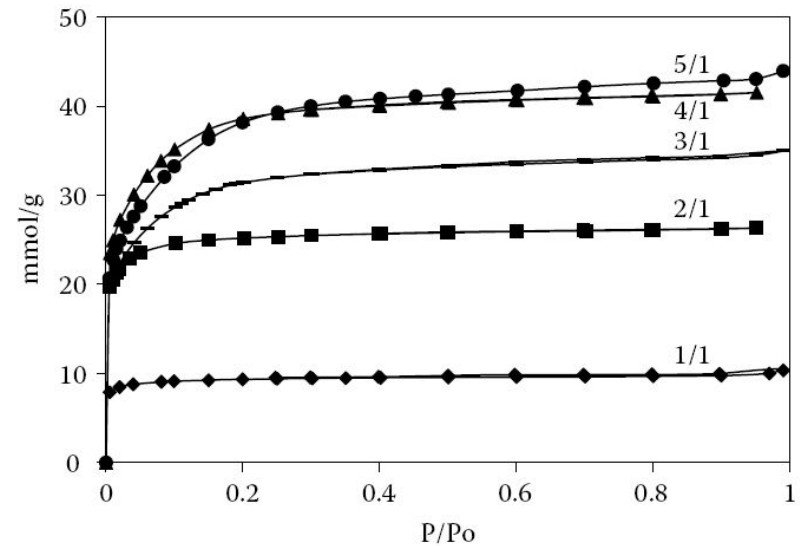
Вплив різних варіантів введення активаційного агента на порувану структуру ВМ. Співвідношення гідроксид/антрацит=3/1. Питома поверхня зразків 1200-2000 м²/г



Залежність об'єму мікропор від часу просушування (агент – NaOH)

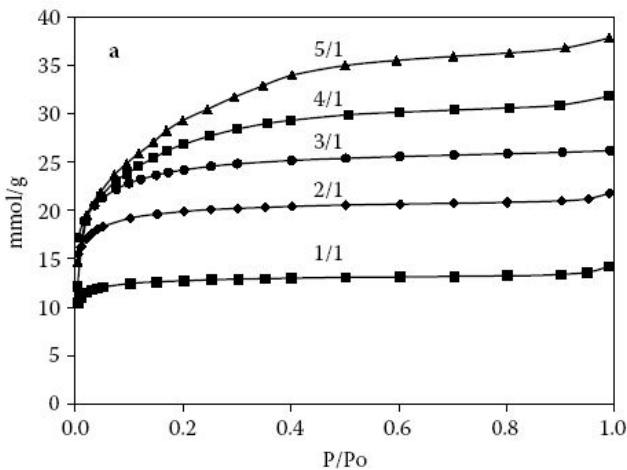


Вплив різних варіантів співвідношення KOH/антрацит на розподіл пор ВМ

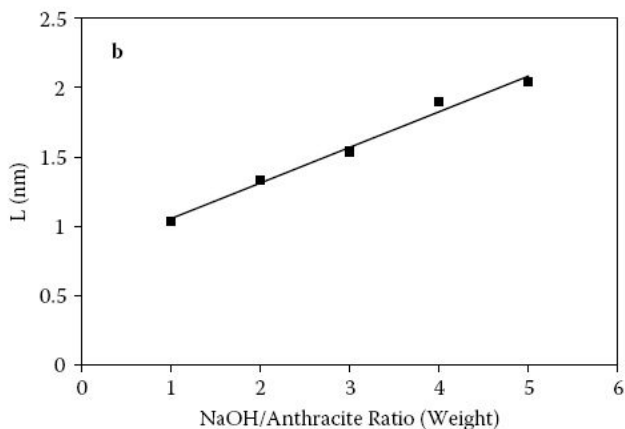


Ratio	BET (m ² /g)	V _{DR N₂} (cm ³ /g)	V _{DR CO₂} (cm ³ /g)	V _{DR N₂} - V _{DR CO₂} (cm ³ /g)
1/1	726	0.33	0.37	< 0
2/1	2021	0.89	0.86	0.03
3/1	2758	1.35	0.72	0.63
4/1	3290	1.45	0.81	0.64
5/1	3350	1.48	0.67	0.81

Вплив різних варіантів співвідношення KOH/антрацит на порувату структуру ВМ. Температура синтезу 700°C, швидкість нагріву 5°/хв., потік азоту 800 мл/хв., час витримки 1 година.



Ratio	Mixing Method	BET (m ² /g)	V _{DR N₂} (cm ³ /g)	V _{DR CO₂} (cm ³ /g)
1/1	Impregnated	101	0.04	0.07
1/1	Physical mix	1017	0.45	0.46
2/1	Impregnated	759	0.33	0.36
2/1	Physical mix	1594	0.67	0.67
3/1	Impregnated	1248	0.53	0.56
3/1	Physical mix	1872	0.80	0.73



Вплив різних варіантів співвідношення NaOH/антрацит на сорбційні властивості ВМ (а) та розмір пор (б).

Heating Rate (°C/min)	BET (m ² /g)	V _{DR N₂} (cm ³ /g)	V _{DR CO₂} (cm ³ /g)
5	2196	0.92	0.65
20	1704	0.75	0.59
50	1318	0.57	0.46

Вплив різної швидкості нагріву на сорбційні властивості ВМ. (NaOH/шкаралупа кокосового горіха 3/1).

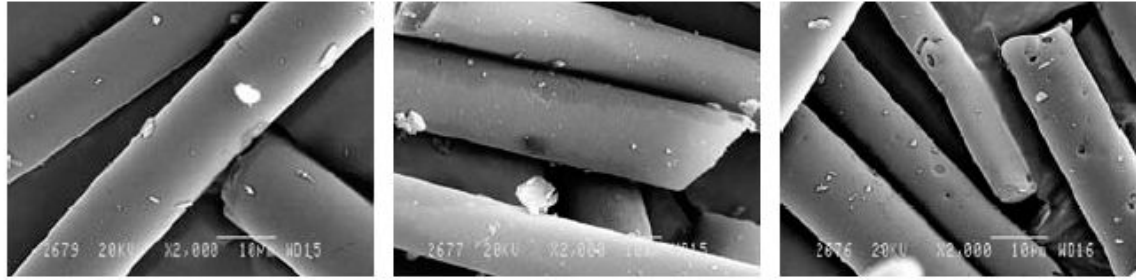
Soaking Time (h)	BET (m ² /g)	V _{DR N₂} (cm ³ /g)	V _{DR CO₂} (cm ³ /g)	V _{DR N₂} - V _{DR CO₂} (cm ³ /g)
1/2	1784	0.80	0.80	0
1	2021	0.89	0.86	0.03
2	2111	0.91	0.86	0.05

Вплив різного часу просочування на сорбційні властивості ВМ. (KOH/антрацит 2/1).

HTT (°C)	BET (m ² /g)	V _{DR N₂} (cm ³ /g)	V _{DR CO₂} (cm ³ /g)	V _{DR N₂} - V _{DR CO₂} (cm ³ /g)
700	2647	1.19	0.64	0.55
750	2758	1.35	0.72	0.63
800	3357	1.50	0.72	0.78
850	3506	1.51	0.68	0.83
950	2179	1.01	0.38	0.63 (1.02) ^a

Вплив максимальної температури на сорбційні властивості ВМ. (KOH/антрацит 3/1).

Activating Agent	BET (m ² /g)	V _{DR N2} (cm ³ /g)	Yield (wt%)
CO ₂	2487	0.86	6
NaOH	2541	0.96	40
KOH	2420	0.94	47

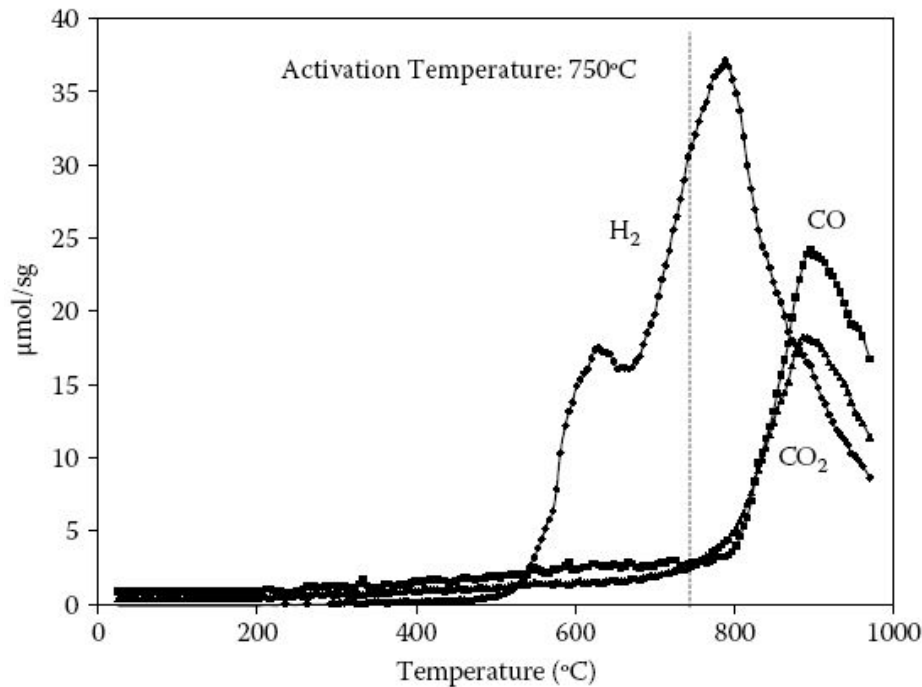


(a)

(b)

(c)

Вплив різних варіантів активації на порувану структуру ВМ. SEM- фотографії ВМ, приготованого з використанням KOH (а), NaOH (б), CO₂ (в).



Еволюція CO, CO₂ та H₂ при активації антрациту (агент NaOH)

ПАРАМЕТРИ, ЩО ХАРАКТЕРИЗУЮТЬ СТРУКТУРУ ВМ

ρ – густина твердої фази (г/см^3). Для визначення застосовують He .

$\bar{\delta}$ – уявна густина (г/см^3) маса, віднесена до об'єму зерна (гранули). На відміну від ρ , не враховується об'єм пористої структури. Для визначення застосовують Hg .

γ – насипна густина (г/см^3) залежить не лише від пористої структури, а ще й від розподілення гранул за розмірами. Якщо зразок полідисперсний, то γ буде більшою, ніж для монодисперсного зразка.