

VLIV ZPŮSOBU PŘEDÚPRAVY NA MIKROPORÉZNÍ PARAMETRY HNĚDÉHO UHLÍ ZJIŠTĚNÉ ADSORPCÍ CO₂

Tomáš Zelenka

*Environmentální centrum, Přírodovědecká fakulta, Ostravská univerzita v Ostravě, 30. dubna 22,
701 03 Ostrava, +420777073736, tomas.zelenka@osu.cz*

Abstrakt

Vliv předúpravy hnědého uhlí na jeho mikroporézní parametry byl sledován při zvýšené teplotě v přítomnosti vakua i bez něj, v průtoku inertu, dále při lyofilizaci či volným vysušováním v exikátoru. Vysušené vzorky se známým obsahem reziduální vlhkosti byly podrobeny adsorpční analýze pomocí CO₂ za účelem analýzy mikroporézních charakteristik a získaná data interpretována pomocí Dubinin-Radushkevichovy a Medkovy rovnice. Ukázalo se, že podmínky předúpravy mají vliv na sledované mikroporézní parametry. Lyofilizační proces lze označit za nejuvhodnější metodu předúpravy.

***Klíčová slova:** hnědé uhlí; předúprava; adsorpce; mikropóry.*

Úvod

Hnědé uhlí je považováno za přirozeně mikroporézní materiál, který ve své struktuře váže značné množství vlhkosti [1]. Studie zabývající se vlivem obsahu vlhkosti na sorpční kapacitu CO₂ prokázaly, že přítomnost vlhkosti ve struktuře adsorbentu vede k jejímu snížení. Pro příklad, Švábová *et al.* [2] sledovali vliv obsahu vlhkosti na uhelných vzorcích. Ukázalo se, že ve všech případech byla její hodnota vyšší ve prospěch uhlí vysušených. Je tedy zřejmé, že řádné odstranění vlhkosti z hnědouhelné struktury je důležité pro dosažení maximální sorpční kapacity. V tomto kontextu Brennan *et al.* [3] zjistili, že mechanismus, který vede k jejímu snížení (pro CO₂), je spojen s formací klastrů (vody), které mohou účinně blokovat celý prostor póru.

Obsah vlhkosti v uhlí je spojen s přítomností kyslíkatých funkčních skupin v jeho struktuře. Pokud je vzorek během jeho předúpravy v kontaktu se vzdušnou vlhkostí či kyslíkem, mohou nastat jeho nežádoucí fyzikální a chemické změny vlivem jeho oxidace [1]. Očekává se, že přítomnost neoxidační atmosféry během sušení (tj. vakua či inertu) bude mít za následek represí oxidace vzorku a naopak. Dlužno podotknout, že mikroporézní parametry uhlí sledované z pohledu jeho obsahu vlhkosti byly již (bohatě) studovány [2]. Nicméně vliv rozličných způsobů předúprav na mikroporézní charakter uhlí v kompaktní podobě doposud nebyl popsán.

Materiál, metody a interpretace dat

Pro studii byl použit vzorek hnědého uhlí z lokality severoslezské uhelné pánve, který byl upraven na velikostní frakci 0,06 – 0,15 mm. Texturní parametry byly sledovány s ohledem na různé předúpravné operace, jejichž podmínky jsou uvedeny v tabulce 1. Pro posouzení vlivu neoxidační, resp. oxidační atmosféry byly vybrány vzorky 1, 4, resp. 5 sušené při srovnatelné teplotě 60 °C. Za účelem zjištění vlivu teploty byly využity veškeré vzorky 1 - 7. Doba sušení byla ve všech případech totožná, 5 h (vyjma předúpravy v exikátoru, 216 h).

Tabulka 1. Parametry použitých předúpravných operací.

Vzorek	Předúprava	Teplota [°C]
1	vakuum	60
2	vakuum	80
3	vakuum	105
4	inert (N ₂)	60
5	horkovzdušná sušárna	60
6	lyofilizace ⁽¹⁾	-87
7	exikátor ⁽²⁾	~ 25

⁽¹⁾ teplota v kondenzoru lyofilizačního zařízení činila -87 ° C, tlak ~50 Pa. Vzorek byl před procesem sušení zmrazen kapalným dusíkem.

⁽²⁾ jako náplň exikátoru byl využit silikagel. Sušení probíhalo za ambientních podmínek.

Adsorpční izotermy byly získány za použití volumetrického sorpčního analyzátoru PCTPro E&E (Setaram) při teplotě 30 °C a relativního tlaku do 0,014 p/p_s (0 - 1 bar v případě vyjádření absolutního tlaku).

Interpretace adsorpčních dat byla provedena dle Dubinin-Radushkevichovy a Medkovy rovnice za účelem zjištění objemu (V_{mi}), resp. povrchu mikropórů (S_{mi}). Z Medkovy rovnice byla odvozena distribuční křivka mikropórů, ze které lze vyjádřit modus poloměru mikropórů (r_{mode}) [4]. Veškeré Dubinin-Radushkevichovy izotermy skládající se z 10 – 12 bodů byly podrobeny statistickému zpracování dat pomocí lineární regrese s použitím metody Taylorova rozvoje jak pro případ jedné, přímo měřené veličiny (pro V_{mi} , r_{mode}), tak pro případ více měřených veličin (pro S_{mi}) [5].

Výsledky a diskuse

Bylo zjištěno, že podmínky předúpravy mají výrazný vliv na konečný stav vzorku ve smyslu obsahu jeho reziduální vlhkosti (zbytková vlhkost po sušení). Jak je uvedeno v tabulce 2, žádná ze zvolených metod předúpravy nevede k zcela suchému stavu vzorku uhlí. Nicméně, s ohledem na přesnost použité analytické metody gravimetrického stanovení zbytkové vlhkosti, lze hodnoty $\leq 0,2$ hm. % považovat za vysušený stav uhlí.

Tabulka 2. Texturní parametry hnědého uhlí sušeného za různých podmínek doplněné o hodnoty reziduální vlhkosti.

Vzorek	V_{mi} [cm ³ g ⁻¹]	S_{mi} [m ² g ⁻¹]	r_{mode} [nm]	W_{res} [hm. %]
1	0,109±0,004	299±11	0,67	≤0,2
2	0,099±0,002	269±5	0,67	≤0,2
3	0,097±0,003	265±8	0,67	≤0,2
4	0,100±0,003	274±7	0,67	0,4
5	0,093±0,003	250±7	0,68	1,4
6	0,122±0,005	334±13	0,67	0,3
7	0,106±0,005	288±14	0,69	2,1

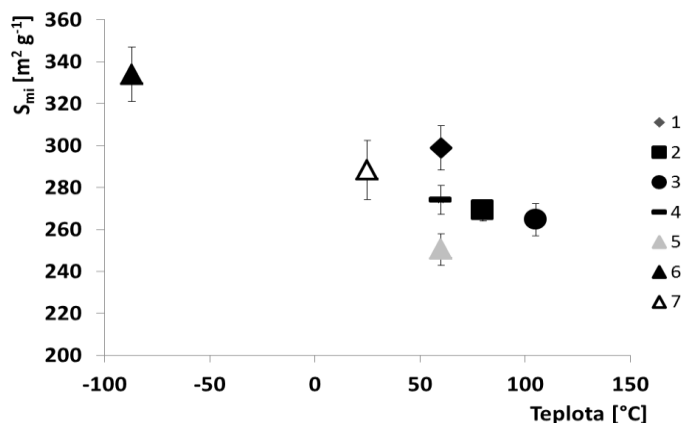
V_{mi} – objem mikropórů, S_{mi} – povrch mikropórů, r_{mode} – modus poloměru mikropórů (směrodatná odchylka pro veškeré vzorky odpovídá hodnotě ±0,00 nm), W_{res} – reziduální obsah vlhkosti.

Vliv oxidační atmosféry

Veškeré mikroporézní parametry jsou uvedeny v tabulce 2 a obrázku 1 (pro lepší čitelnost má osa Y odpovídající S_{mi} minimum v hodnotě $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$; chybové úsečky odpovídají směrodatným odchylkám z tabulky 2). Lze si povšimnout, že vzorky 1 a 4 sušené v neoxidačních podmínkách vykazují vyšší hodnoty jak V_{mi} ($0,109$ a $0,100 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$), tak S_{mi} (299 a $274 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) a r_{mode} ($0,67 \text{ nm}$), než v případě vzorku sušeného na vzduchu $0,093 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ pro V_{mi} a $250 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ pro S_{mi} a $0,68 \text{ nm}$ (r_{mode}). Je tedy v souladu s očekáváním, že tyto hnědouhelné vzorky, jež nebyly vystaveny působení vzduchu během sušení, vykazují lepší mikroporézní parametry, tedy vyšší hodnoty objemů a povrchů mikropórů a nižší r_{mode} . Tento fakt je možno v tomto případě vysvětlit přítomností vyššího obsahu reziduální vlhkosti ($1,4 \text{ hm. \%}$) pro případ vzorku sušeného v horkovzdušné sušárně. Vzorky uhlí předupravované za neoxidujících podmínek vykazují hodnotu reziduální vlhkosti pod $0,4 \text{ hm. \%}$, což je v souladu s tvrzením Švábové *et al.* [2].

Vliv teploty

Tento vliv byl sledován převážně na vzorcích 1 - 3 sušených vakuově (tj. s repesí oxidačních procesů) při teplotách $60, 80$ a $105 \text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 5 h . (Pozn.: v této kapitole je nicméně také snaha postihnout vliv teploty, snad objektivně, napříč všemi metodami). Z tabulky 2 a obrázku 1 lze vidět, že povrch, resp. objem mikropórů se pohybuje v intervalu $265 - 299 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, resp. $0,097 - 0,109 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (ve prospěch vzorku sušeného při nejnižší teplotě) a konstantním modem poloměru mikropórů $0,67 \text{ nm}$. Důvodem může být zborcení xerogelové struktury hnědého uhlí vlivem teplot nad $60 \text{ }^\circ\text{C}$ (převzato z přehledné publikace [1]). Touto metodou sušení lze získat suchý vzorek hnědého uhlí s hodnotou $W_{res} \leq 0,2 \text{ hm. \%}$ bez ohledu na teplotu předúpravy. Do kategorie vzorků sušených za neoxidačních podmínek lze také zařadit metodu lyofilizace (vzorek 6), při které nedochází k odstranění vlhkosti vypařováním (kapilární jevy), nýbrž sublimací. Z obrázku 2 lze patrně, že tato metoda prováděna při $-87 \text{ }^\circ\text{C}$ (přestože reálný časový vývoj teploty vzorku je značně diskutabilní) vykazuje stejnou hodnotu r_{mode} $0,67 \text{ nm}$ a jasně nejvyšší hodnoty objemu mikropórů $0,122 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ a povrchu mikropórů $334 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ i přes nepatrně vyšší obsah zbytkové vlhkosti $0,3 \text{ hm. \%}$. Tyto nadstandardní mikroporézní charakteristiky mohou souviset s doprovodným jevem, který při lyofilizaci zřejmě nastává, tedy dodatečnou tvorbou prasklin (pórů), které vznikají vlivem objemové roztažnosti zamrzlé vlhkosti.



Obrázek 1. Vliv teploty sušení (napříč metodami) na povrch mikropórů (S_{mi}) hnědouhelných vzorků.

Vliv teploty za oxidačních podmínek na mikroporézní ukazatele byl studován v horkovzdušné sušárně (vzorek 5), resp. exsikátoru (vzorek 7) po (různou) dobu 5, resp. 216 hodin. Ukázalo se, že vzorky vykazují objem mikropórů $0,093$, resp. $0,106 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, povrch mikropórů 250 , resp. $288 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ a nepatrně vyšší hodnoty r_{mode} $0,68$, resp. $0,69 \text{ nm}$. Vzhledem k tomu, že tyto postupy byly prováděny „na vzduchu“, W_{res} odpovídá vyšším hodnotám $1,4$ a $2,1 \text{ hm. \%}$. Díky polárnímu charakteru vody pravděpodobně dochází k jejímu přednostnímu navázání na aktivní místa tvořeny kyslíkatými funkčními skupinami přítomnými v hnědém uhlí, které zároveň určují jeho hydrofilitu. Fakt, že adsorpční kapacita CO_2 a tím i výsledné mikroporézní ukazatele jsou méně ovlivněny vlhkostí, lze vysvětlit hydrofilní povahou CO_2 , ten se může adsorbovat v blízkosti molekul vody, které již obsadily aktivní „kyslíkatá“ centra. Z tohoto důvodu absence neobsazených (aktivních) míst na povrchu studovaného hnědouhelného vzorku molekulami vody zřejmě nehraje výraznou roli při sorpci CO_2 (převzato z přehledné publikace [1]). Nicméně pro formulování podložených závěrů je nutno problematiku vlivu vlhkosti prozkoumat do větší hloubky.

Závěr

Bylo zjištěno, že vzorky, které nebyly sušeny „na vzduchu“ vykazují lepší mikroporézní vlastnosti, zřejmě díky dobrému vyčištění povrchu od vlhkosti. Tuto myšlenku však nelze aplikovat na všechny případy a je tedy nutné hlubší prozkoumání problematiky. Dále se ukázalo, že s rostoucí teplotou předúpravy, kvalita mikroporézního systému studovaného vzorku hnědého uhlí klesá. Pravděpodobně vlivem zborcení jeho hnědouhelné struktury při vysokých teplotách. V rámci studovaných metod lze usoudit, že nejkvalitnější mikroporézní parametry poskytuje lyofilizace.

Poděkování

Rád bych poděkoval prof. Boleslavu Tarabovi za ochotu a pomoc při interpretaci dat. Dále Erikmu Cegmedovi za poskytnutí dat z předúpravy lyofilizací.

Literatura

- [1.] Yu, J. et al. *A review on water in low rank coals: The existence, interaction with coal structure and effects on coal utilization*. Fuel Processing Technology, 2013, vol. 106, s. 9-20.
- [2.] Švábová, M. et al. *The effect of moisture on the sorption process of CO_2 on coal*. Fuel, 2012, roč. 92, s. 187-196.
- [3.] Brennan, J.K. et al. *Adsorption of water in activated carbons: effect of pore blocking and connectivity*. Langmuir, 2002, roč. 18, s. 5438–5447.
- [4.] Medek, J. et al. *Vliv mikroporovitosti koksů na jejich vlastnosti, 1. část – Mikroporovitost jako charakteristická složka porézní struktury koksů*. Uhlí, 1987, roč. 35, s. 170-174.
- [5.] Meloun, M. et al. *Kompendium statistického zpracování dat*. Praha: Akademia, 2006. ISBN 80-200-1396-2.

Abstract

Various pre-treatment procedures like hot oven drying under and without vacuum, purging with an inert gas at elevated temperatures, lyophilisation and long-term drying in a desiccator were applied on a sample of a subbituminous coal. Dried samples with known residual moisture contents were analysed by means of CO_2 for the purpose of micropores analysis. Adsorption data were evaluated according to Dubinin – Radushkevich and Medek's equation. It was found that the drying conditions of the subbituminous coal influence its microporous parameters. The lyophilization process can be characterized as the most advantageous method.