

POUŽITÉ AKTIVNÍ UHLÍ – CO S NÍM?

Karel Ciahotný

Ústav plynných a pevných paliv a ochrany ovzduší, VŠCHT Praha, Technická 5, Praha 6
Karel.Ciahotny@vscht.cz

Používání aktivního uhlí v ochraně životního prostředí a v dalších separačních procesech se v posledních letech v technicky vyspělých zemích světa značně rozšířilo. Světová výroba tohoto zajímavého adsorpčního materiálu se v současné době blíží hodnotě 1 milion tun za rok a neustále roste. Největší uplatnění aktivního uhlí připadá na oblast čištění pitných a odpadních vod, čištění odpadních plynů, chemické způsoby těžby zlata a rafinační procesy v průmyslových, farmaceutických a potravinářských provozech. Použitý sorbent je potřeba zregenerovat, aby mohl případně dále sloužit, nebo jej ekologicky zlikvidovat v případě, že jeho regenerace nebo reaktivace nejsou možné. Článek pojednává o možnostech obnovení sorpčních vlastností použitých sorbentů na bázi aktivního uhlí postupy regenerace a reaktivace, popisuje rozdíly mezi těmito postupy a dále se zabývá také hodnocením sorpčních schopností uhlikatých sorbentů s obnovenou sorpční schopností.

Klíčová slova: adsorpce, regenerace, reaktivace, testování, aktivní uhlí

Došlo 08. 02. 2022, přijato 07. 03. 2022

1. Úvod

České země patří v oblasti vývoje různých technických procesů k nejvyspělejším světovým zemím a rozvoj techniky a její uplatnění v průmyslové praxi zde mají mnohaletou tradici. To platí i o průmyslové výrobě aktivního uhlí, která byla v českých zemích realizována jako druhá v Evropě v roce 1913 v Ústí nad Labem [1]. Jednalo se o technologii tzv. chemické výroby aktivního uhlí. Později v letech 1922–23 bylo toto zařízení přestěhováno do Ostravy, kde bylo provozováno až do devadesátých let minulého století. Další technologie výroby aktivního uhlí byla uvedena do provozu v polovině šedesátých let v Hnúšti na Slovensku [2].

Vyrobené aktivní uhlí se zpočátku používalo hlavně k rafinačním procesům, v ochranných filtrech dýchacích masek, později také k zachycování par organických látek a čištění vod. Velký nárůst průmyslové výroby aktivního uhlí nastal od 70. let minulého století, kdy začal být tento adsorbent masově používán v čistících procesech v oblasti ochrany ovzduší a čištění pitných a odpadních vod [3].

2. Princip výroby aktivního uhlí

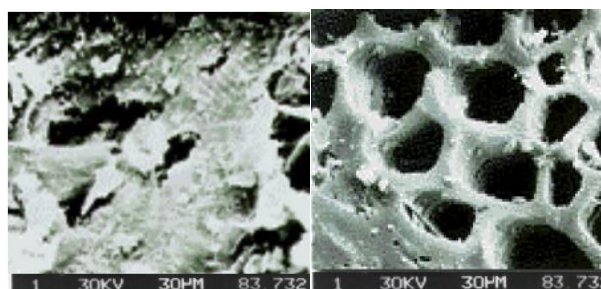
Při výrobě aktivního uhlí se do technické praxe prosadily dva odlišné postupy, které jsou dnes označovány jako tzv. termický a chemický postup [4].

Suroviny pro výrobu aktivního uhlí jsou v obou případech podobné. Jedná se především o uhlí, dřevo nebo podobné materiály, jako jsou např. skořápky různých ořechů, pecky různých plodů apod.

Chemický postup výroby aktivního uhlí je založen na použití chemikálií, které mají silné dehydratační účinky (např. kyselina sírová, kyselina fosforečná, chlorid zinečnatý, apod.). Po namočení vhodné suroviny do některé z těchto chemikálií dojde k jejímu zuhelnatění a vzniku materiálu s rozvinutým porézním systémem. Následně je potřeba z produktu odstranit zbytky aktivačního činidla

jeho promýváním vodou. Vznikají při tom velká množství odpadních vod, které se obtížně likvidují. Proto byla v poslední době většina technologií využívajících tento postup výroby aktivního uhlí odstavena z provozu.

Při termickém postupu výroby aktivního uhlí se surovina v prvním stupni karbonizuje za teplot kolem 500 až 600 °C, při čemž dojde k její pyrolýze vedoucí k podstatnému zvýšení obsahu uhlíku v materiálu. Během pyrolýzy již vzniká z aromatických útvarů krystalograficky uspořádaný uhlík tvořící porézní materiál, který je však zanesen amorfním uhlíkem vznikajícím pyrolýzou těkavých organických produktů. Proto je potřeba v následujícím kroku podrobit materiál aktivaci, která vede k odstranění amorfního uhlíku z porézní struktury materiálu a vzniku produktu s rozvinutým porézním systémem pórů různých velikostí, který je označován jako aktivní uhlí. Proces aktivace je dobře patrný z fotografií na obr. 1.



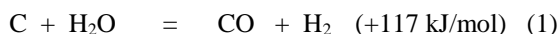
poloprodukt zanesený
pyrolyzním uhlíkem

produkt po odstranění py-
rolyzního uhlíku

Obr. 1: Znárodnění procesu aktivace
Fig. 1: Illustration of the activation process

Odstranění amorfního uhlíku se provádí jeho reakcí s vodní parou nebo s oxidem uhličitým [1, 3, 4]. V obou případech se jedná o silně endotermní reakce, které probíhají za vysokých teplot (od cca 750 °C výše).

Průběh obou reakcí je popsán následujícími dvěma rovnicemi.



Rychlost odstranění amorfního uhlíku ze struktury adsorbentu je ovlivněna teplotou aktivace. Za optimálních podmínek trvá tento proces v klasických zařízeních (rotační pece, šachtové pece, kaskádové pece, apod.) několik hodin. Ve fluidních zařízeních, která se vyznačují vysokou rychlostí přestupu hmoty i tepla, je možné aktivační proces zvládnout za kratší dobu (v desítkách minut) [3]. Aktivace je nejdělsím krokem při výrobě aktivního uhlí a podstatným způsobem ovlivňuje kvalitu produktu i jeho cenu. Čím dokonaleji se pyrolyzní uhlík z porézní struktury adsorbentu odstraní, tím větší adsorpční kapacitu pak obvykle výsledný produkt vykazuje.

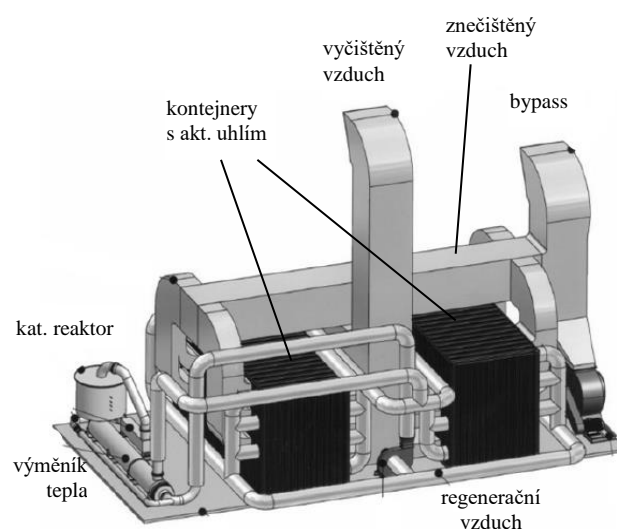
3. Použití aktivního uhlí v technické praxi

Vyráběné aktivní uhlí se dnes používá v mnoha čistících a separačních procesech v různých průmyslových oborech, v ochraně životního prostředí i při čištění pitných a odpadních vod. V průmyslově vyspělých zemích směřuje největší množství do oblastí odstraňování par těkavých látek z odpadního vzduchu a čištění pitných a odpadních vod [3, 4]. Relativně velká množství aktivního uhlí se spotřebují také při těžbě zlata chemickou cestou, kde aktivní uhlí slouží k záchytu kyanidových komplexů zlata a po nasycení se spaluje za účelem získání ryzího kovu.

Velké množství aktivního uhlí se používá také k záchytu těžkých kovů, polychlorovaných dibenzo – dioxinů a dibenzo - furanů vznikajících ve spalovnách při spalování odpadů. Aktivní uhlí zde tvoří obvykle součást směsného adsorbentu (např. Sorbacal [5]), jehož další složkou je CaO určený k chemisorpci kyselých plynů. Použitý směsný adsorbent se neregeneruje, nýbrž likviduje spálením přímo ve spalovně odpadu.

V technologiích záchytu těkavých organických látek z odpadního vzduchu i v technologiích čištění pitných a odpadních vod se používají tzv. kusové nebo extrudované druhy aktivního uhlí, které se plní do adsorbérů, jimiž prochází čistěný vzduch nebo voda. Po nasycení adsorbentu zachycovanými látkami, kdy dojde k jejich průniku za adsorbér, je nutné proces čištění přerušit a čistěný proud zavést do jiného adsorbéru s čerstvým adsorbentem [6, 7]. Nasycený sorbent z prvního adsorbéru je nutné buď zregenerovat přímo v zařízení, nebo jej ze zařízení vyjmout a nahradit novým adsorbentem. V případech, kdy je množství (hmotnostní tok) zachycovaných látek velké, je výhodnější používat zařízení s integrovanou regenerací sorbentu přímo v zařízení [7]. Tato separační zařízení jsou však mnohem složitější a mnohem dražší než technologie pracující s výměnou adsorbentu a jeho regenerací či reaktivací v centrálním závodě. Ve sporných případech je nezbytné provést kalkulaci investičních a provozních nákladů obou variant daného zařízení a podle toho pak vybrat výhodnější variantu řešení.

Pro čištění odpadního vzduchu obsahujícího těkavé organické látky byla v České republice v posledních třiceti letech postavena celá řada provozních zařízení. Jedná se především o různé lakovny používající nátěrové hmoty ředěné organickými rozpouštědly, výrobce dílů pro výrobu dopravních prostředků, výrobce sanitární techniky, lepicích pásek, různých těsnění a dalších podobných výrobků, kde jsou v technologii výroby používány organické látky. Ve velkých provozech s hm. tokem organických látek převyšujícím asi 5 kg/h a velkým rozsahem výroby (třisměnný provoz) se do technické praxe většinou prosadily systémy s integrovanou regenerací nasyceného adsorbentu jeho zahřátím přímo v adsorbéru na vysokou teplotu (do 250 °C), při které dojde k uvolnění organických látek zachycených v porézní struktuře adsorbentu do horkého vzduchu. Uvolněné organické látky o vysoké koncentraci se následně spalují na vhodném katalyzátoru nebo v termické spalovně. Spaliny z této spalovací jednotky často obsahují zbytkové koncentrace nespálených organických látek a také oxidy dusíku. Schéma zařízení pracujícího na tomto principu je znázorněno na následujícím obrázku 2.



Obr. 2: Schéma adsorpčního zařízení pro záchyt org. látek s termickou regenerací adsorbentu

Fig. 2: Layout of the adsorption device for the removal of org. substances with thermal regeneration of the adsorbent

Další možností regenerace nasyceného adsorbentu je jeho propaření. Uvolněné páry se po výstupu z adsorbéru společně s vodní parou chladí a kondenzují. V případě nepolárních organických látek dojde k jejich rozdělení od vodního kondenzátu (vytvoří se dvě vrstvy) a je možné je následně využít nebo zlikvidovat.

Technologie s malým hm. tokem organických látek nebo technologie pracující s menší intenzitou provozu (např. jednosměnný provoz) naopak používají adsorpční zařízení s výměnou adsorbentu a jeho regenerací / reaktivací v centrálním závodě. Výměnu adsorbentu většinou zajišťuje servisním způsobem dodavatelská firma, která se zároveň stará i o regeneraci / reaktivaci vyčerpaného sorbentu.

4. Adsorpční zařízení s výměnou adsorbentu

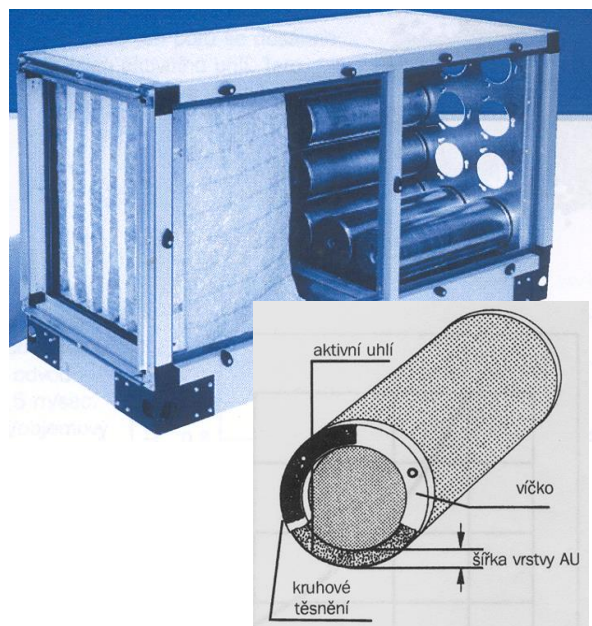
V České republice jsou dnes v provozu desítky zařízení používaných k čištění odpadního vzduchu od těkavých organických látek pracujících s výměnou adsorbentu a jejich externí regenerací / reaktivací [8]. Hlavním důvodem širokého rozšíření těchto zařízení jsou jejich příznivé investiční náklady ve srovnání s jinými technologiemi čištění (adsorpce s integrovanou regenerací sorbentu, katalytické spalování, termické spalování).

Adsorpční zařízení pracující s výměnou adsorbentu však fungují správně pouze tehdy, jsou-li dodržovány předepsané intervaly výměny adsorbentu. V opačném případě je účinnost záchytu org. látek malá a zařízení obvykle neplní stanovené emisní limity. Při dodržení intervalu výměny sorbentu jsou většinou provozní náklady zařízení vyšší než provozní náklady podobných zařízení pracujících na principu termického či katalytického spalování.

Do provozní praxe se rozšířila především adsorpční zařízení stavebnicového typu, ve kterých je adsorbent umístěn v adsorbérech ve tvaru dutého válce nebo dutého hranolu [8]. Adsorbent je naplněn ve stěnách, které tvoří válec (hranol); čištěný vzduch prochází skrz stěny válců (hranolů) a zbavuje se organických látek. Výhodou tohoto uspořádání je možnost dosažení velkého průřezu adsorpční vrstvy, kterou prochází čištěný vzduch, při relativně malém zastavěném objemu potřebném pro umístění adsorpční jednotky. Maximální rychlost proudění čištěného vzduchu je asi 0,3 m/s (vztaženo na prázdný průřez adsorbéru) [3, 7]. Při vyšších rychlostech přechází proudění vzduchu do turbulentního režimu, což se projeví snížením účinnosti záchytu org. látek v porézni struktuře adsorbentu, pohyby zrn adsorbentu v adsorpční vrstvě a jejich zvýšeným mechanickým otěrem.

Při použití adsorpčních systémů tvořených adsorpčními patronami se proto počet patron volí vzhledem k množství čištěného vzduchu a geometrickým rozměrům ads. patron (množství vzduchu, které je max. možné vyčistit v jedné ads. patroně). Konstrukční uspořádání adsorpčních patron je dobře patrné z následujícího obrázku 3.

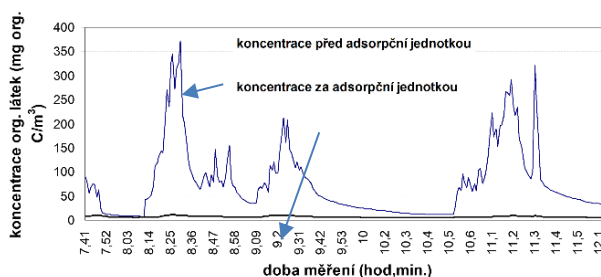
Do provozní praxe se rozšířilo mnoho různých tvarů i velikostí adsorpčních patron. Nejmenší z nich pojmu 2–3 kg aktivního uhlí [8]; síla vrstvy sorbentu, přes kterou proudí čištěný vzduch, je v tomto případě jen několik málo cm. Největší adsorpční patrony pojmu kolem 30 kg aktivního uhlí, mohou mít výšku až 1 m a tloušťku adsorpční vrstvy přes 10 cm. Relativně malá tloušťka adsorpční vrstvy má výhodu v nízké tlakové ztrátě vzduchu proudícího adsorbérem (příznivě spotřebě energie pro pohon vzduchového ventilátoru). Zařízení pracující na tomto principu instalovaná v provozní praxi přesto vykazují vysokou účinnost záchytu organických látek, pokud je dodržován požadovaný interval výměny adsorbentu. Obr. 4 znázorňuje účinnost takového zařízení, které bylo instalováno v první polovině devadesátých let v jedné velké strojírenské firmě v Praze. Technologie byla nasazena pro čištění odpadního vzduchu od organických látek vznikajících při lakování velkých kovových výrobků.



Obr. 3: Adsorpční jednotka s adsorpčními patronami a externí regenerací / reaktivací sorbentu

Fig. 3: Adsorption unit with adsorption cartridges working with external regeneration / reactivation of sorbent

V době měření pracovalo zařízení pouze na jednu směnu. Důvodem bylo omezení objemu výroby a složitá příprava lakovaných výrobků před procesem lakování vlivem jejich velkých rozměrů. Měření bylo provedeno pomocí dvou C_xH_y analyzátorů, pomocí kterých byly paralelně sledovány koncentrace org. látek ve vzduchu vstupujícím do adsorpčního zařízení a ve vzduchu vystupujícím z tohoto zařízení. V době provádění měření byl adsorbent naplněn v adsorpční jednotce používán jeden měsíc od poslední výměny. Jednalo se o adsorpční jednotku s velkým počtem adsorpčních patron malých rozměrů (náplň aktivního uhlí v každé ads. patroně se pohybovala kolem 3 kg). Na křivce charakterizující koncentrace org. látek ve vzduchu na vstupu do adsorpčního zařízení jsou dobře viditelné jednotlivé aktivity, které během lakování v lakovacím boxu probíhaly (stříkání barvy dvěma lakýrníky, jedním lakýrníkem, sušení, druhé stříkání), jak je patrné z níže uvedeného obrázku 4.



Obr. 4: Účinnost záchytu org. látek v adsorpční jednotce pracující s externí regenerací sorbentu

Fig. 4: Capture efficiency of org. substances in the adsorption unit working with external sorbent regeneration

Z obrázku je dále patrné, že zařízení v době měření bez problémů plnilo předepsaný emisní limit pro org. látky 50 mg/m^3 . Aby takové účinnosti čištění zařízení dosahovalo pořad, musí být výměny adsorbentu prováděny v předepsaných intervalech. Tento interval vychází z předpokládané sorpční kapacity použitého aktivního uhlí pro odstraňované organické látky, která se pohybuje v rozmezí od 10 do 20 % hmotnosti nového adsorbentu (podle konkrétních zachycovaných org. látek a konkrétního akt. uhlí). Tuto adsorpční kapacitu je vhodné určit za daných podmínek čištění vzduchu experimentálně v laboratoři. Obvykle se provádí evidence spotřeby barev a ředidel spotřebovaných v zařízení a podle obsahu org. látek v jednotlivých nátěrových hmotách se pak vypočte množství org. látek odpařených do vzduchu za příslušné časové období. Při dosažení celkové sorpční kapacity filtru je potřeba provést výměnu aktivního uhlí. Výměnu obvykle zajišťuje dodavatelská firma servisním způsobem, kdy vyjme ze zařízení adsorpční patrony s použitým akt. uhlím saturovaným org. látkami a na jejich místo nasadí jiné adsorpční patrony naplněné novým či regenerovaným / reaktivovaným sorbentem. Odstranění saturovaného aktivního uhlí z adsorpčních patron provádí dodavatelská firma obvykle ve svém zařízení, kde vyprázdněné adsorpční patrony naplní aktivním uhlím s obnovenou sorpční kapacitou nebo novým aktivním uhlím. Aktivní uhlí saturované organickými látkami se pak zasílá k regeneraci / reaktivaci.

5. Regenerace / reaktivace použitého aktivního uhlí

Tyto procesy zajišťují odstranění organických látek z porézní struktury adsorbentu a její obnovení pokud možno do původní podoby. Protože adsorpční kapacita sorbentů je v případě fyzikální adsorpce nepřímo úměrně závislá na teplotě, dá se většina organických látek odstranit z porézní struktury aktivního uhlí jeho zahřátím na vyšší teploty [7, 9]. Konkrétní teplota potřebná k úplnému uvolnění sorbovaných org. látek je závislá na povaze těchto látek (jejich těkavosti, bodu varu a mol. hmotnosti) a také na porézní struktuře konkrétně použitého adsorbentu. Většinou je postačující zahřátí adsorbentu saturovaného org. látkami na teplotu o $50\text{--}80 \text{ }^\circ\text{C}$ vyšší, než je bod varu dané org. látky. V technické praxi se zahřívání aktivního uhlí saturovaného organickými látkami obvykle provádí v prostředí inertního média (dusík, vodní pára), které proudí vrstvou aktivního uhlí a má za úkol vynášet uvolněné páry org. látek pryč z vrstvy aktivního uhlí. Po ochlazení tohoto média na nízké teploty obvykle dojde ke kondenzaci organických látek, které se po oddělení většinou likvidují. Dusík zbavený org. látek se pak vrací do desorpčního zařízení, kde se znovu ohřívá na teplotu desorpce. Vodní pára se nerecykluje. Teploty používané pro termickou desorpci organických látek z aktivního uhlí se pohybují do $300 \text{ }^\circ\text{C}$. Tento proces je označován jako termická **regenerace** adsorbentu.

Pokud jsou v porézní struktuře aktivního uhlí sorbovány organické látky s vyššími body varu (např.

oleje, polyaromatické uhlovodíky, apod.) nebo reaktivní a snadno polymerující látky (např. styren), nelze je postupem termické regenerace z porézní struktury adsorbentu úplně odstranit a je nutné adsorbent zahřívát na teploty překračující $300 \text{ }^\circ\text{C}$. Při těchto teplotách již dochází k termické degradaci zachycených org. látek a tvorbě pyrolýzního amorfního uhlíku (podobný proces jako ten, který probíhá při pyrolýze suroviny v prvním kroku výroby aktivního uhlí). Amorfni pyrolýzní uhlík je potřeba z porézní struktury aktivního uhlí následně odstranit, což se provádí stejným způsobem jako při výrobě aktivního uhlí (reakcí s vodní parou nebo oxidem uhličitým). Proto se tento postup nazývá **reaktivace** [10–12]. Ve srovnání s regenerací adsorbentu je postup reaktivace nákladnější, zajistí však vyšší stupeň obnovení porézní struktury adsorbentu (v optimálním případě až 100 %).

Rozhodnutí o tom, jakým způsobem je potřeba obnovit sorpční schopnosti aktivního uhlí saturovaného organickými látkami tak závisí na spektru sorbovaných látek. V případech, kdy se jedná o velmi těkavé látky, je postačující postup tepelné regenerace sorbentu. V ostatních případech (méně těkavé látky, reaktivní látky) je lepší volit postup reaktivace, který je však nákladnější. Rozhodnutí o volbě způsobu obnovení porézního systému aktivního uhlí je vhodné provést podle výsledků laboratorních testů, které určí účinnost obou postupů.

6. Možnosti regenerace / reaktivace aktivního uhlí v ČR

Při zavádění adsorpčních technologií pracujících s výměnou saturovaného sorbentu za nový do provozní praxe se zpočátku saturované aktivní uhlí neregenerovalo ani nereaktivovalo, nýbrž likvidovalo spálením ve spalovnách zvláštního odpadu a nahrazovalo aktivním uhlím novým. Provozní náklady těchto zařízení byly proto poměrně vysoké, protože k nákladům na pořízení nového adsorbentu bylo nutné připočíst i náklady na likvidaci použitého adsorbentu ve spalovně odpadu. Tím zanikla výhoda nízkých investičních nákladů na pořízení adsorpčního zařízení. Proto byly hledány cesty, které by umožnily opakované využití použitého adsorbentu. V zahraničí k tomuto účelu sloužily technologie reaktivace použitého aktivního uhlí, a proto byly podobné možnosti hledány i v ČR [3, 13–14].

Naše pracoviště se v polovině devadesátých let podílelo na zavedení technologie reaktivace použitého aktivního uhlí do provozní praxe. V zahraničí se reaktivace aktivního uhlí provádějí nejčastěji v rotačních pecích podobné konstrukce, jako jsou rotační pece používané při výrobě aktivního uhlí [13–14]. Taková rotační pec byla v dané době k dispozici na Koksovně ČSA v Karvině. Původně byla pořízena pro zkoušky výroby aktivního uhlí z černého uhlí, které se však ukázalo jako nepřilíš vhodná surovina. Proto bylo od průmyslové výroby aktivního uhlí v Karvině nakonec upuštěno. Fotografie rotační pece je na obrázku 5.



Obr. 5: Foto rotační pece na Koksovně ČSA
Fig. 5: Photo of the rotary kiln at the CSA coking Plant

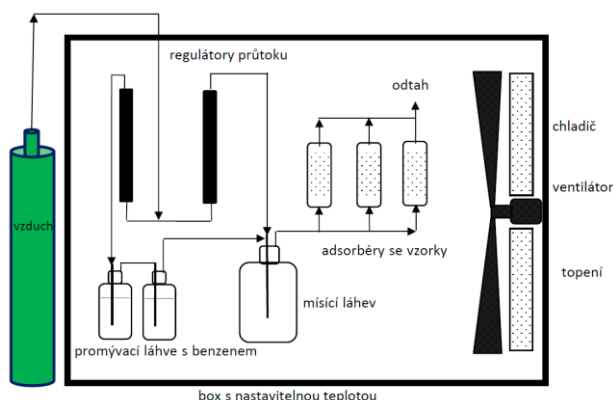
Rotační pec byla přímo otápěna koksárenským plynem, který se spaloval v hořáku umístěném na konci pece [15]. Produkované spaliny proudily protiproudě vzhledem ke směru toku aktivního uhlí a ohřívaly jej na teploty až přes 800 °C. Vodní pára a oxid uhličitý ze spalin sloužily jako aktivační činidla pro zplynění pyrolýzního uhlíku. Po výstupu z rotační pece na jejím druhém konci byly spaliny spolu s těkavými produkty uvolněnými z aktivního uhlí zaváděny do potrubí koksárenského plynu a spolu s ním zpracovány v chemické části koksovně. Spotřeba koksárenského plynu v rotační peci se pohybovala do cca 20 m³/h a průtok produkovaných plynů, které vystupovaly z rotační pece, do 200 m³/h. Vzhledem k tomuto relativně malému množství plynů odcházejících z rotační pece jejich složení neovlivňovalo výsledné složení koksárenského plynu.

Aktivní uhlí bylo dávkováno ze zásobníku do rotační pece na opačném konci, než byl umístěn plynový hořák [15]. Otáčení pece a její mírný náklon zajišťovaly plynulý pohyb aktivního uhlí uvnitř pece z jednoho konce na druhý a zároveň dobrý kontakt částic aktivního uhlí s aktivačním médiem. Doba zdržení aktivního uhlí v peci bylo možné do určité doby měnit změnou rychlosti otáčení pece a změnou jejího náklonu. Nastavitelná doba zdržení adsorbentu v rotační peci se pohybovala v rozmezí od 15 do 90 minut [15]. Na výstupu z rotační pece bylo horké aktivní uhlí odváděno do uzavřeného šnekového dopravníku, který byl zvenčí chlazen studenou vodou. Zde bylo aktivní uhlí ochlazeno až na normální teplotu a po výstupu z chladičího dopravníku mohlo být po odtřídění drobné frakce plněno do big bagů. Množství aktivního uhlí reaktivovaného v rotační peci činilo asi 100 kg za hodinu.

Při zkouškách reaktivace aktivního uhlí saturovaného organickými látkami bylo nutné nalézt optimální podmínky aktivačního procesu (teplota, doba zdržení materiálu na aktivační teplotě), aby obnovení porézní struktury adsorbentu bylo co nejdokonalejší a zároveň nedocházelo k příliš velkým ztrátám aktivního uhlí. Ukázalo se, že nejdůležitějším parametrem procesu, který nejvíce ovlivňuje kvalitu reaktivovaného materiálu, je správná volba aktivační teploty. Je-li teplota aktivace příliš nízká,

probíhá proces velmi pomalu, nebo neprobíhá vůbec a stupeň obnovení porézní struktury aktivního uhlí je malý. Naopak při příliš vysoké teplotě aktivace dochází nejen ke zplynění amorfního uhlíku vzniklého pyrolýzou sorbovaných organických látek při jejich zahřívání, ale i krystalograficky uspořádaného uhlíku, který tvoří stěny pórů aktivního uhlí. Při příliš vysoké teplotě aktivace a dlouhé aktivační době tak může dojít k úplnému zplynění veškerého uhlíku aktivního uhlí a v rotační peci zůstane jen popel.

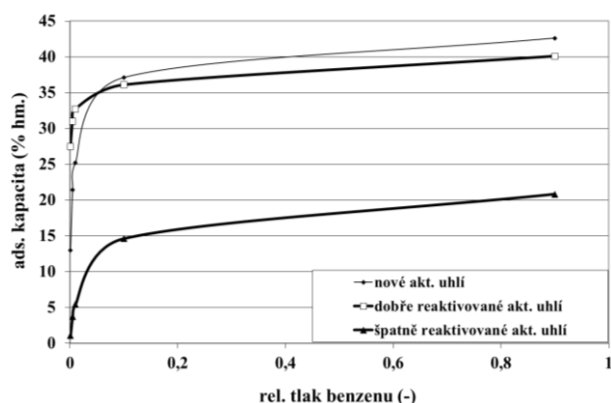
Pro zkoušky aktivace v rotační peci bylo nutné zajistit dostatek aktivního uhlí saturovaného organickými látkami. Navázali jsme proto spolupráci s firmou KS Klima-Service Dobříš [8], která zajišťovala výměnu adsorpčních patron se saturovaným aktivním uhlím za nové a měla k dispozici dostatek použitého aktivního uhlí. Dále bylo nutné vybrat vhodnou testovací metodu, která by objektivním způsobem umožňovala porovnání sorpčních schopností reaktivovaného adsorbentu ve srovnání s novým adsorbentem. K tomuto účelu byla vybrána metoda měření adsorpčních izoterem benzenu na jednotlivých vzorcích aktivního uhlí pracující na gravimetrickém principu. Vzorky aktivního uhlí byly naplněny do adsorbérů a vážením byla zjištěna jejich hmotnost. Poté byly adsorbéry umístěny do laboratorní adsorpční aparatury tvořené temperovaným boxem s nastavitelnou teplotou měření. Jako nosný plyn byl používán suchý vzduch zbavený vodní páry a oxidu uhličitého. Část tohoto vzduchu proudila dvěma za sebou zapojenými promývacími lahvemi naplněnými benzenem, ve kterých došlo k nasycení vzduchu parami benzenem až na koncentraci blízkou tlaku sytých par benzenu za dané teploty. Takto připravený vzduch obsahující vysoké koncentrace benzenu byl naředěn na nižší koncentrace čistým vzduchem. Poměrem průtoků obou proudů vzduchu bylo možné nastavit požadovanou koncentraci benzenu ve výsledné směsi. Takto připravená směs vzduchu a par benzenu pak proudila do jednotlivých adsorbérů naplněných vzorky aktivního uhlí, na kterých docházelo k zachytu benzenu. Výhoda tohoto experimentálního uspořádání spočívá v tom, že umožňuje testování více vzorků současně a všechny vzorky jsou testovány za shodných experimentálních podmínek (teplota, koncentrace benzenu). Výsledky testů jsou proto objektivně mezi sebou porovnatelné. V aparatuře sestavené speciálně k tomuto účelu bylo možné současně testovat až 12 vzorků aktivního uhlí. Po určité době bylo testování přerušeno, všechny adsorbéry byly vyjmuty z aparatury a zváženy na analytických vahách. Přírůstky hmotnosti adsorbérů charakterizovaly probíhající sorpci benzenu. Po nasycení všech vzorků aktivního uhlí do rovnovážného stavu se jejich hmotnost přestala zvyšovat a bylo možné nastavit vyšší koncentraci benzenu ve vzduchu a pokračovat v testování při této koncentraci. Daným postupem tak mohla být proměřena celá adsorpční izoterma benzenu na všech testovaných vzorcích aktivního uhlí současně. Podrobný popis testovací aparatury je uveden v literatuře [16]. Schématické uspořádání adsorpční aparatury je na obr. 6.



Obr. 6: Schéma aparatury pro testování reaktivovaných adsorbentů

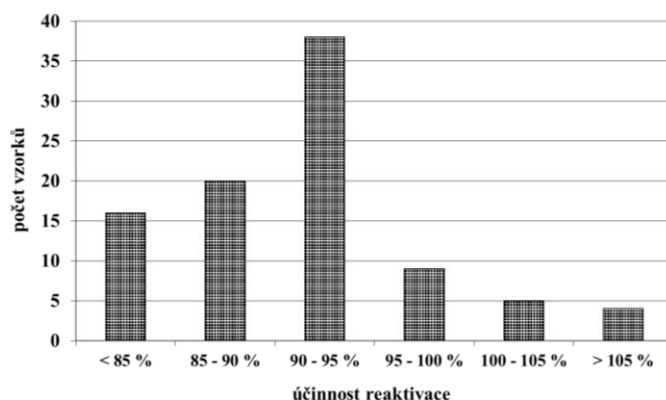
Fig. 6: Apparatus layout for testing reactivated adsorbents

Reaktivace aktivního uhlí saturovaného organickými látkami v rotační peci na Koksovně ČSA byla spuštěna začátkem roku 1996. Bohužel provoz koksovny byl ukončen v roce 1997. Z toho důvodu nebylo možné reaktivizační zařízení dále provozovat. Během provozu rotační pece bylo úspěšně reaktivováno asi 100 tun aktivního uhlí [15]. Z každé tuny reaktivovaného adsorbentu byl odebrán vzorek pro laboratorní testy obnovení porézní struktury. Celkem bylo v laboratořích VŠCHT Praha v této době testováno 92 vzorků adsorbentů. Adsorpční izotermny benzenu byly měřeny při rel. tlacích benzenu 0,001; 0,005; 0,01; 0,1 a 0,9 a byly srovnávány s ads. izotermami příslušných vzorků nového aktivního uhlí. Příklad výsledků reaktivace pro dobře a pro špatně reaktivované akt. uhlí a porovnání s výsledky pro nové akt. uhlí téhož druhu je na obr. 7. Na obr. 8 je znázorněno statistické vyhodnocení výsledků reaktivace 92 vzorků aktivního uhlí na Koksovně ČSA. Nedostatečně zreaktivované aktivní uhlí se objevovalo především při zahájení provozu reaktivace, kdy ještě nebyly přesně optimalizovány pracovní podmínky reaktivizačního zařízení.



Obr. 7 Adsorpční izotermny benzenu pro dobře a špatně reaktivované akt. uhlí a srovnání s ads. izotermou nového akt. uhlí stejného druhu

Fig. 8: Benzene adsorption isotherms for well and poorly reactivated act. carbon and comparison with ads. isotherm of the new act. carbon of the same type



Obr. 8: Statistické zhodnocení výsledků reaktivace na Koksovně ČSA v Karvině

Fig. 8: Statistical evaluation of reactivation results at the CSA coking Plant in Karviná

Po optimalizaci těchto podmínek se stupeň obnovení porézní struktury aktivního uhlí používaného při zachytu par organických rozpouštědel pohyboval v rozmezí od 85 do 100 %. Ukázalo se však, že podmínky reaktivace jsou silně závislé na druhu adsorbovaných látek [15].

Po ukončení provozu Koksovny ČSA v Karvině byla rotační pec prodána společnosti Resorbent a přestěhována na Koksovnu Šverma do Ostravy, kde byla od roku 1999 dále provozována až do ukončení provozu koksovny v roce 2009. V současné době není v ČR v provozu žádné zařízení na provádění reaktivace použitého aktivního uhlí. Společnost Resorbent však tuto službu zajišťuje dodavatelským způsobem prostřednictvím firmy Donau Chemie AG (Pischelsdorf, Rakousko) [17].

V posledních dvaceti letech byla v ČR uvedena do provozu také dvě zařízení na provádění termické regenerace použitého aktivního uhlí. Jedná se o zařízení, které provozuje společnost Metla s.r.o. v areálu bývalé huti Konev na Kladně a zařízení provozované společností Alfa System s.r.o. v Hájích u Příbrami. Společnost Metla provádí desorpci organických látek z nasyceného aktivního uhlí jeho zahříváním v prostředí vodní páry při teplotách kolem 300 °C, přičemž vodní pára působí na sorbované organické látky zároveň jako vytěšňovací médium [18]. Společnost Alfa System s.r.o. používá k desorpci organických látek zachycených v porézní struktuře aktivního uhlí inertní plyn (dusík) za vysokých teplot do 300 °C [19].

Studiu regenerace / reaktivace použitého aktivního uhlí z vodáren se v poslední době intenzivně věnuje DEKONTA a.s., která v poloprovozním měřítku testuje jak regeneraci, tak možnou reaktivaci použitého sorbentu [20]. Proces reaktivace je prováděn buď přímým mikrovlnným ohřevem, nebo nepřímým elektrickým ohřevem.

7. Závěr

Výroba aktivního uhlí a jeho použití v separačních procesech mají v českých zemích více než stoletou tradici. Velké množství aktivního uhlí se zde v posledních letech používá zejména v oblasti ochrany ovzduší při odstraňování par organických látek z odpadního vzduchu.

Do provozní praxe se prosadily jak technologie s integrovanou regenerací saturovaného adsorbentu přímo v adsorpčním zařízení, tak i technologie s výměnou saturovaného adsorbentu za nový, které vykazují příznivější investiční náklady. Použitý adsorbent saturovaný organickými látkami se většinou nelikviduje, nýbrž regeneruje či reaktivuje v regeneračním / reaktivačním závodě. Obě tyto technologie byly v ČR v minulosti zavedeny a provozovány. Reaktivační rotační pec pro provádění reaktivací použitého aktivního uhlí byla v provozu na Koksovně ČSA v Karviné v letech 1996 až 1997. Po ukončení provozu koksovny byla technologie přestěhována na Koksovnu Šverma v Ostravě; tam byla úspěšně provozována od roku 1999 do roku 2009, kdy byla i tato koksovna odstavena z provozu. V současné době zajišťuje reaktivace použitého aktivního uhlí společnost Resorbent dodavatelským způsobem prostřednictvím firmy Donau Chemie AG Pischelsdorf v Rakousku.

V ČR jsou v současné době v provozu dvě průmyslová zařízení určená k regeneraci aktivního uhlí saturovaného organickými látkami. V zařízení společnosti Metla se provádí regenerace použitých sorbentů při teplotách do 300 °C v prostředí vodní páry. Společnost Alfa Systém provádí regenerace v prostředí dusíku při teplotách rovněž do 300 °C. Tyto technologie jsou vhodné k obnovení porézní struktury uhlíkatých adsorbentů, ve kterých jsou sorbovány vysoce těkavé organické látky. V případě méně těkavých látek nebo reaktivních látek (např. styren) je tento postup obnovení porézní struktury sorbentů málo účinný a je proto lepší takové adsorbenty podrobit reaktivaci. Stupeň obnovení porézní struktury s použitím jednotlivých technik se dá zjistit předem vhodnými laboratorními testy.

U regenerovaných / reaktivovaných sorbentů je důležité mít k dispozici vhodný atest sorbentu s obnovenou strukturou, který stanoví stupeň obnovení porézní struktury daného sorbentu. Vzhledem k tomu je pak potřeba upravit předpokládanou adsorpční kapacitu sorbentu s obnovenou porézní strukturou pro zachycované látky a následně také interval výměny sorbentu. Jedině tak bude adsorpční zařízení plnit předepsané emisní limity po celou dobu provozu.

Literatura

- Smíšek M., Černý S.: Aktivní uhlí; SNTL Praha, 1964
- Gaži P.: SLZ Hnúšťa; osobní sdělení; 1993
- von Kienle H., Bäder E.: Aktivkohle und ihre industrielle Anwendung; F. Enke Verlag, 1980
- Ullmannova encyklopedie průmyslové chemie: <https://onlinelibrary-wiley-com.ezproxy.vscht.cz/doi/book/10.1002/14356007>
- <https://www.sorbacal.com/cs/nase-produktova-rada#!>
- Hassler J.W.: Purification with activated carbon; Chemical Publishing co., Inc., 1974
- Bathen D., Breitbach M.: Adsorptionstechnik; Springer Verlag 2001
- Beseda J.: KS Klima-Service Dobříš; osobní sdělení 2018
- Román S., Ledesma B., Alvarez-Murilo A., González J. F.: Comparative study on the thermal reactivation of spent adsorbents; Fuel Processing Technology, 116, 2013, str. 358-365; DOI: 10.1016/j.fuproc.2013.07.019
- Bhagawan D., Poodar S., Kumar G. R., Gola S., Anand Ch., Banda K. S., Himabindu V., Vidyavathi S.: Reactivation and recycling of spent carbon using solvent desorption followed by thermal treatment; J. Mater Cycles Waste Management, 2015, 17, str. 185-193; DOI: 10.1007/s10163-014-0237-y
- Thung Khok Y., Heong Ooi Ch., Matsumoto A., Yee Yeoh F.: Reactivation of spent activated Carbon for glycerine purification; Adsorption, 2020, 26, str. 1015-1025; DOI: 10.1007/s10450-020-00210-x
- Cazzeta A.L., Junior O. P., Vargas A. M. M., da Silva A. P., Zou X., Asefa T., Almeida V. C.: Thermal regeneration study of high surface area activated carbon obtained from coconut shell: Characterization and application of response surface methodology; Journal of analytical and applied pyrolysis, 2013, 101, str.: 53-60; DOI: 10.1016/j.jaap.2013.02.013
- <https://donau-carbon.com/Products-Solutions/Reaktivierung>
- <https://www.desotec.com/de/losungen/reaktivierung>
- Hladík V., Sýkora Z., Ciahotný K.: Reaktivace aktivního uhlí nasyceného organickými rozpouštědly; Sborník konference Aprochem 2000, Milovy, 2000
- Hádková K., Ciahotný K., Procházková A., Vrbová V.: Testování adsorbentů na bázi nanostrukturního oxidu křemičitého pro sušení plynů; Paliva, 2011, 4, str.: 133-137; DOI: 10.35933/paliva.2011.04.04
- Hladík V.: Resorbent; osobní sdělení, 2015
- <http://www.metla.cz/regenerace>
- <https://www.alfasystem.cz/project/rekonstrukce-optimalizace-jednotky-termicke-desorpce/>
- Šváb M., Švábová M.: Způsob regenerace a/nebo reaktivace aktivního uhlí v reakční etážové peci a reakční etážová pec k provádění tohoto způsobu; PV 308278, 2019

Summary

Used activated carbon – what to do about it?

Karel Ciahotný

The use of activated carbon in environmental protection and other separation processes has expanded considerably in recent years in the technologically advanced countries of the world. World production of this interesting adsorbent material is currently approaching 1 million tons per year and is growing constantly. The largest use of

activated carbon is in the field of drinking and wastewater treatment, waste gas treatment, chemical methods of gold mining and refining processes in industrial, pharmaceutical and food processing. The sorbent used needs to be regenerated in order to be able to continue to serve or to dispose of it ecologically if its regeneration or reactivation is not possible. The article deals with the possibilities of the restoration of sorption properties of used by regeneration and reactivation procedures, describes the differences between these processes, and also deals with evaluation of the sorption capacities of carbonaceous sorbents with restored sorption capacity.

The technologies that use integrated regeneration of the saturated adsorbent directly in the adsorption plant and technologies that replace the saturated adsorbent with new ones, which show more favorable investment costs, are currently used in the operational practice. The saturated adsorbent used with organic substances is usually not disposed of, but regenerated or reactivated in the regeneration / reactivation plant. Both of these technologies have also been introduced and operated in the Czech Republic in the past.

In the Czech Republic, there are currently two industrial facilities in operation designed to regenerate activated carbon saturated with organic substances.

In the case of regenerated / reactivated sorbents, it is important to have a suitable sorbent certificate with a restored structure, which determines the degree of restoration of the porous structure of the sorbent. Because of this, it is necessary to adjust the expected adsorption capacity of the sorbent with a restored porous structure for the captured substances, and subsequently also the sorbent exchange interval. Only in this way will the adsorption equipment meet the emission limits determined throughout the operation.