

TERMIJSKE ANALIZE FIZIČKO-HEMIJSKIH PROMENA U AKTIVNOM UGLJU TOKOM NJEGOVE REGENERACIJE

THERMAL ANALYSIS OF PHYSICAL-CHEMICAL CHANGES IN THE ACTIVATED CARBON DURING ITS REGENERATION

**Dejan RADIĆ, Miroslav STANOJEVIĆ,
Marko OBRADOVIĆ, Aleksandar JOVOVIĆ,
Mašinski fakultet Beograd,
E-mail: dradic@mas.bg.ac.rs**

U procesu visokotemperaturske regeneracije zasićenog aktivnog uglja odvijaju se složene fizičko-hemijske transformacije materije čiji tok zavisi od velikog broja uticajnih parametra.

Zbog te činjenice jedino se na osnovu eksperimentalnih istraživanja procesa visokotemperaturske regeneracije mogu donositi ispravni zaključci o mehanizama, kinetici i dinamici procesa koji se odvijaju. U radu su predstavljeni rezultati termijskih analiza procesa visokotemperaturske regeneracije zasićenog aktivnog uglja dobijenog od ljuske kokosovog oraha koji se koristi za prečišćavanje vode za piće. Na osnovu rezultata termogravimetrijske analize (TG kriva), derivirane termogravimetrijske analize (DTG kriva) i diferencijalne termijske analize (DTA) postavljeno je niz hipoteza o pojedinim fazama procesa regeneracije aktivnog uglja, procesnim parametrima pri kojima se određene faze procesa regeneracije odvijaju i katalitičkom uticaju neorganskih materijala na proces regeneracije. Zagrevanje uzoraka u derivatografu je rađeno u oksidacionoj i redukcionalnoj atmosferi, a uzorci aktivnog uglja koji su ispitivani su bili uzorci novog, zasićenog i prethodno regenerisanog aktivnog uglja. Poređenje uočenih pojava pri zagrevanju uzoraka aktivnog uglja do 1000 °C u oksidacionoj i redukcionalnoj atmosferi i dijagrama termijskih analiza su bili osnova za ocenu ponašanja aktivnih ugljeva pri termičkom tretmanu.

Ključne reči: termijske analize, aktivni uglj, regeneracija, termogravimetrijske analize, diferencijalna termijska analiza

In the process of high-temperature regeneration of saturated activated carbon, complex physical and chemical transformations of matter that depend on a large number of parameters are carried out. Due to this fact, only on the basis of experimental investigations of high-temperature regeneration correct conclusions about the mechanisms, kinetics and dynamics of processes occurring can be made. The paper presents the results of thermal analysis of high-temperature regeneration of saturated activated carbon obtained from coconut shells which are used in drinking water treatment process. Based on the results of the thermogravimetry analysis (TG), differential thermogravimetry (DTG) and differential thermal analysis (DTA) number of hypotheses about the individual stages of the process of regeneration of activated carbon, process parameters at particular stages of the process of regeneration and the catalytic impact of inorganic materials in the process of regeneration were given. Heating of the samples was done in thermogravimetric analyzer in the oxidation and reduction atmosphere. Samples of activated carbon to be tested were samples of a fresh (new), saturated and previously regenerated activated carbon. Comparison of observed phenomena during heating of samples of activated carbon up to 1000 °C in the oxidation and reduction atmosphere obtained from thermogravimetric analysis were the basis for assessing the behavior of activated carbon in the thermal treatment.

Key words: thermal analysis, activated carbon, regeneration, thermogravimetric analysis, differential thermal analysis

1. UVOD

Tokom visokotemperaturske regeneracije zasićenog aktivnog uglja iz procesa prečišćavanja voda odvijaju se veoma složeni fizičko-hemijski procesi koji zavise od velikog broja uticajnih faktora. Od mehanizma odvijanja ovih procesa zavisi efikasnost regeneracije aktivnog uglja, a samim tim i mogućnost obnavljanja njegovog adsorpcionog kapaciteta i njegove ponovne primene. Veliki broj hemijskih jedinjenja koja se adsorbuju iz sirove vode i njihovi međusobni uticaji tokom faza pirolize i karbonifikacije sa jedne strane kao i različitih uslova dobijanja i porekla aktivnih ugljeva sa druge strane otežavaju da se predvidi njihovo ponašanje u procesu visokotemperaturske regeneracije, u redukcionoj atmosferi gasovitih produkata nepotpunog sagorevanja (prevashodno ugljen-monoksida i vodonika) i uz prisustvo najčešće ugljen-dioksida i vodene pare kao agensa gasifikacije. Zbog toga su eksperimentalna istraživanja procesa regeneracije aktivnog uglja na laboratorijskim instalacijama veoma zastupljena. U principu ispitivanja efekata procesa regeneracije se izvode najčešće u električnim pećima, dok se za određivanje kinetike procesa regeneracije i definisanje pojedinih faza procesa koji se odvijaju tokom zagrevanja uzorka aktivnog uglja primenjuju derivatografi. Ovi uređaji omogućavaju uporednu termogravimetrijsku analizu (TG kriva pokazuje promenu mase uzorka u funkciji promene temperature u vremenu), deriviranu termogravimetrijsku analizu (DTG kriva pokazuje brzinu gubitka mase u funkciji promene temperature u vremenu) i diferencijalnu termijsku analizu (DTA kriva pokazuje pojavu endotermnih ili egzotermnih procesa pri zagrevanju uzorka).

Na osnovu TG i DTG dijagrama određenih termijskim analizama na derivatografu pri zagrevanju uzorka zasićenog aktivnog uglja u atmosferi azota brzinom 20°C/min može se zaključiti da iako je promena mase postepena, DTG kriva ukazuje na postojanje nekoliko karakterističnih procesa: desorpcije vlage, termičke desorpcije adsorbovanih organskih i neorganskih materija u aktivnom uglju i na kraju karbonizacije pirolizovanog ostatka [1]. Rezultati veoma interesantnih ispitivanja su navedeni u literaturi [2]. Odnose se na ispitivanje visokotemperaturske regeneracije aktivnog uglja zasićenog različitim supstituentima fenola. Fenol i njegova jedinjenja se veoma često koriste kao adsorbat u eksperimentima regeneracije granulisanog aktivnog uglja [2-10] koji se zasićuje organskim jedinjenjima iz vodenih rastvora. Na svim DTG termogramima je očigledno da se tokom termičkog tretmana zasićenog aktivnog uglja pojavljuje veći broj pikova koji ukazuju na maksimalne brzine gubitka mase. Pošto je aktivni ugalj zasićen samo jednim organskim jedinjenjem jasno je da ona prolaze kroz različite faze izdvajanja pri različitim temperaturama. To u stvari znači da su fenolna jedinjenja reagovala sa površinom aktivnog uglja, odnosno da se odigrala i fizička i hemijska adsorpcija fenolnih jedinjenja. Pri tome, prvi pik na DTG krivama odgovara termičkoj desorpciji fizički adsorbovanih organskih molekula. Izdvajanje fizički adsorbovanog fenola se dešava pri temperaturi 300-425K, aminofenola pri 300-450K i nitrofenola 350-450K. Jedino na DTG krivoj za krezol ovaj prvi pik nije izražen što ukazuje na to da se u toku termičkog tretmana fizički adsorbovan krezol transformiše u hemijski adsorbovan jer nema razloga da se krezol fizički ne adsorbuje na aktivnom uglju. Ova pojava, koja je ovde jasno izražena, ukazuje na mehanizam transformacije fizički adsorbovane materije u hemijski adsorbovanu materiju [2]. Pri regeneraciji aktivnog uglja zasićenog fenolom u literaturi [2] se postojanje dva pika maksimalne brzine promene mase na DTG krivoj objašnjava prvo njegovom fizičkom desorpcijom, a potom desorpcijom hemijski vezanog fenola. U eksperimentima navedenim u [4] takođe je na DTG krivama u inertnim uslovima zabeleženo postojanje ova dva karakteristična pika. Međutim, pri regeneraciji istog zasićenog aktivnog uglja pri termijskim analizama u atmosferi jakog oksidacionog sredstva (ozona), uočeno je da se drugi pik na DTG krivama ne pojavljuje. To znači da prisustvo ozona ne utiče na fizičku adsorpciju fenola ali delimično sprečava hemijsku adsorpciju. Ova pojava se u [4] objašnjava formiranjem kiseoničkih kompleksa na

površini aktivnog uglja u oksidacionoj atmosferi ozona koji sprečavaju hemijsku adsorpciju organskih molekula fenola. U radu [5] se na osnovu eksperimentalnih ispitivanja naglašava da regeneracija u čisto inertnim uslovima ne daje dobre rezultate, jer se kroz više uzastopnih ciklusa regeneracije naglo smanjuje adsorpcioni kapacitet aktivnog uglja. Zbog toga se naglašava neophodnost postojanja faze gasifikacije, odnosno prisustva oksidacionih gasova pri višim temperaturama regeneracije. Faza gasifikacije omogućava eliminaciju karbonizovanog ostatka u porama aktivnog uglja, odnosno bolje obnavljanje njegovog adsorpcionog kapaciteta [5].

Istraživanja katalitičkog delovanja metala na proces visokotemperaturske regeneracije su usmerena u dva pravca. Prvi je ispitivanje mehanizama na koji način metali, čije se prisustvo u aktivnom uglju ne može izbeći, katalitički deluju, odnosno na koji način se štetno katalitičko dejstvo metala u aktivnom uglju može izbeći ili čak iskoristiti [1, 12, 13,14, 15]. Druga grupa istraživanja je u vezi sa korišćenjem katalitičkih procesa u proizvodnji i regeneraciji aktivnog uglja u cilju dobijanja granulisanog uglja boljih karakteristika. U ovim ispitivanjima aktivni ugalj se impregnira određenim metalima ili oksidima metala koji deluju kao aktivna mesta u procesu visokotemperaturske regeneracije, a određuju se optimalni procesni parametri termičkog tretmana. Cilj je da se željeni nivo regeneracija ostvari pri blažim uslovima (niže temperature, kraće vreme zadržavanja i sl.) na kontrolisan način što bi povećalo ekonomsku isplativost procesa [6, 7, 11, 16]. Na primer, neosporna je činjenica da se u prisustvu kalcijuma brzine reakcije gasifikacije značajno povećavaju, u poređenju sa nekatalizovanim reakcijama čak 3-25 puta [12]. Uticaj prisustva kalcijuma u zasićenom aktivnom uglju kao katalizatora se detaljno razmatra u [1] kroz analize DTG dijagrama koje pokazuju reaktivnost u fazi gasifikacije sa ugljen-dioksidom prethodno pirolizovanog novog i zasićenog aktivnog uglja u inertnim uslovima pri temperaturama 680-1200°C.

2. OPIS ESPERIMENTA

U ovom radu su prikazane termijske analize uzoraka novog, zasićenog i u više ciklusa regenerisanog aktivnog uglja iz postrojenja za prečišćavanje vode za piće PPV „Makiš“, rađene u cilju identifikovanja pojava koje se dešavaju tokom njegovog zagrevanja. Aktivni ugalj je poreklom od karbonizovane ljuske kokosovog oraha koji je proizveden u procesu gasifikacije i aktivacije vodenom parom, tip K-81/B, proizvođača Trayal korporacija iz Kruševca, Srbija. Termijske analize aktivnog uglja su obavljene na derivatografu koji omogućava uporednu termogravimetrijsku analizu (TA), deriviranu termogravimetrijsku analizu (DTG) i diferencijalnu termijsku analizu (DTA) u opsegu temperatura 30-1000°C, pri različitim brzinama zagrevanja.

Ispitivanja uzoraka aktivnog uglja obavljena su na ukupno pet uzoraka. Dva uzorka su uzorci zasićenog aktivnog uglja. Treći uzorak koji je ispitivan termijskom analizom je uzorak novog aktivnog uglja, četvrti je uzorak aktivnog uglja regenerisan bez dodavanja vodene pare, a peti je uzorak aktivnog uglja koji je regenerisan uz dodavanje vodene pare. Svi ovi uzorci su ispitivani u atmosferi vazduha i u redukcionoj atmosferi azota koja ustvari predstavlja mešavinu azota i zaostalog vazduha. Svi uzorci su ispitivani bez bilo kakve prethodne pripreme uzoraka, osim što su uzorci zasićenih aktivnih ugljeva prethodno sušeni na okolnom vazduhu. Svi uzorci su zagrevani od temperature okoline do 1000°C, pri programiranoj brzini zagrevanja 10°C/min.

Neke od bitnih karakteristika uzoraka koji su korišćeni u eksperimentalnim istraživanjima su prikazane u tabeli 1.

Tabela 1. Eksperimentalno određene karakteristike uzoraka aktivnog uglja

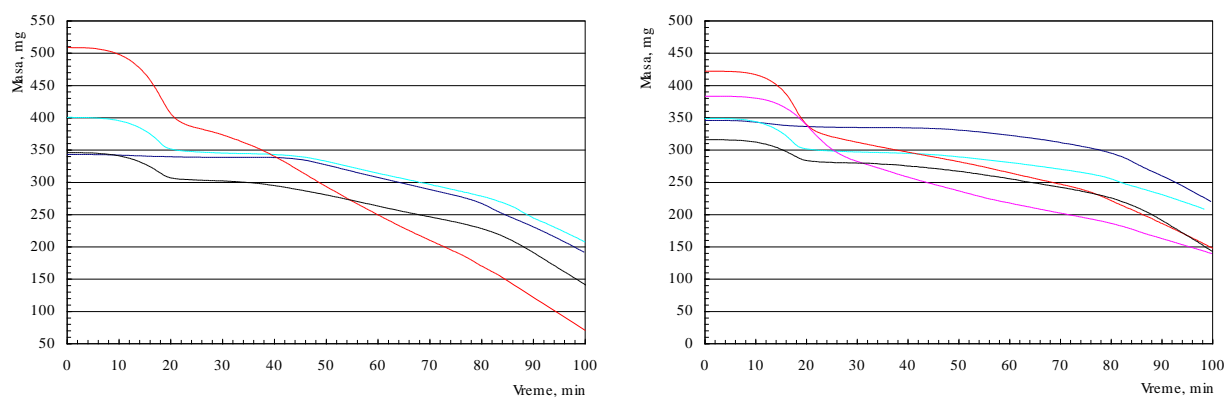
Karakteristika	Jedinica	Uzorak GAU				
		Nov GAU	Broj 1	Broj 2	Broj 3	Broj 4
Sadržaj pepela	% mas.	5,05	9,36	8,94	7,96	19,78
Jodni broj	mg/g	min 1050	962	935	539	241
Indeks metilen plavo	ml	18-19	21,5	20,5	18	6,8
BET površina	m ² /kg	1152,6	984,8	814,4	561,3	33,8
Abrazioni broj	%	min 90	83,5	76,7	72,4	94,7
Prividna gustina (nasipna masa)	kg/m ³	430-470	474,2	484,7	535,0	641,8
Gustina čestice GAU	kg/m ³	771,7	929,2	892,8	1018,2	-
Stvarna gustina	kg/m ³	1500,3	1770,5	1885,1	1817,5	-

Napomena: Uzorak broj 1 i 2 su uzorci granulisanog aktivnog uglja koji su prethodno regenerisani u višetažnoj peći u kojoj se regeneracija vrši u atmosferi produkata nepotpunog sagorevanja gasovitog goriva; pri tome je uzorak broj 1 regenerisan pri dužem vremenu zadržavanja u peći za regeneraciju ali bez dodavanja vodene pare, a uzorak broj 2 pri kraćem vremenu zadržavanja u peći za regeneraciju ali sa dodavanjem vodene pare u fazi aktivacije. Uzorci broj 3 i 4 su uzorci zasićenog granulisanog aktivnog uglja iz postrojenja za prečišćavanje vode za piće, pri čemu je period eksploatacije u filterskom polju uzorka broj 4 bio višestruko duži u odnosu na uzorak broj 3.

3. REZULTATI I DISKUSIJA

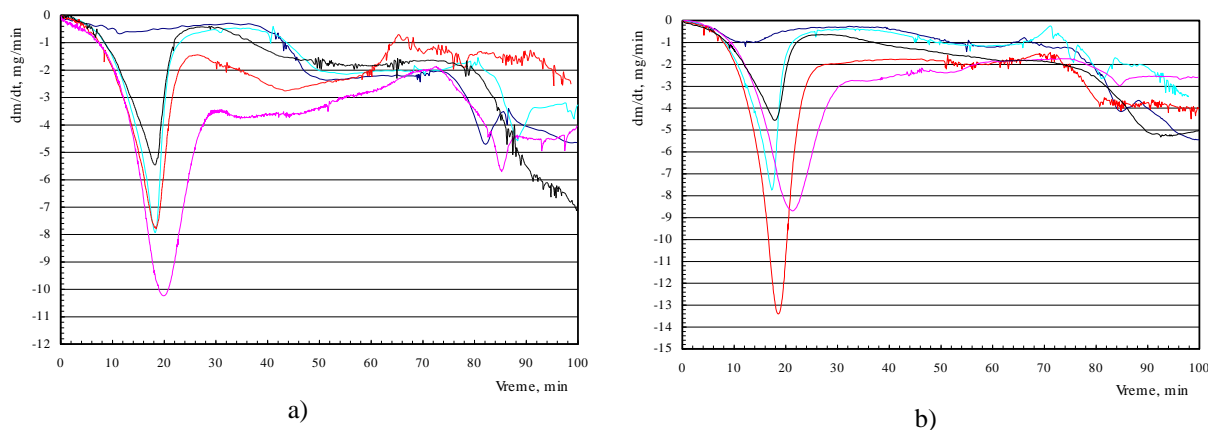
3.1. Prikaz dijagrama termijske analize uzoraka novog, zasićenog i regenerisanog GAU

Rezultati termijske analize (TG, DTG i DTA krive) su prikazani na slikama 1 do 3, uporedno za zagrevanje u oksidacionoj atmosferi vazduha i inertnoj atmosferi azota do maksimalne temperature 1000°C. Pri tome je važno naglasiti da su, radi uštede u prostoru i preglednijeg prikaza, rezultati ispitivanja za sve uzorke dati na istom dijagramu. Međutim, ovakav zbirni prikaz daje realnu promenu u vremenu ali ne omogućava tačan uvid pri kojim temperaturama se promene dešavaju jer egzotermnost ili endotermnost reakcija pri pojedinim ispitivanjima svakako utiče na idealan projektovani režim zagrevanja u termografu (10°C/min). Ipak, ta odstupanja od projektovanog temperaturskog režima su slična za sve uzorke aktivnog uglja i zanemarljivo mala pa se u daljim razmatranjima ne uzimaju u obzir.



a) b)
Slika 1. TG dijagram pri zagrevanju aktivnog uglja u
a) oksidacionoj atmosferi vazduha; b) redukcionoj atmosferi azota

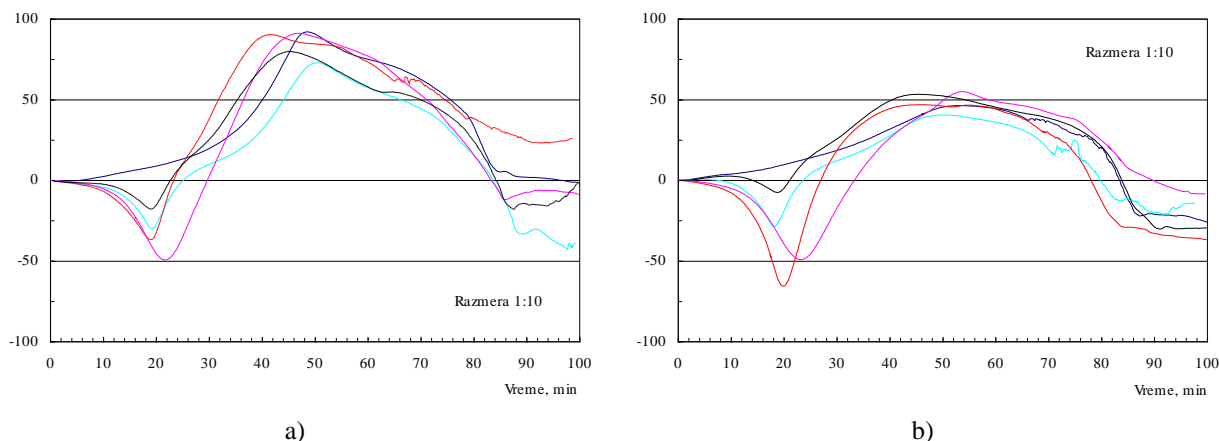
— Uzorak broj 1 — Uzorak broj 2 — Nov GAU
— Uzorak broj 3 (zasićen GAU) — Uzorak broj 4 (zasićen GAU)



Slika 2. DTG dijagram pri zagrevanju aktivnog uglja u
 a) oksidacionoj atmosferi vazduha; b) redukcionoj atmosferi azota

— Uzorak broj 1 — Uzorak broj 2 — Nov GAU
 — Uzorak broj 3 (zasićen GAU) — Uzorak broj 4 (zasićen GAU)

Pri tome, važno je napomenuti da y osa na DTA dijagramu (slika 3) ne predstavlja realne vrednosti termijskih dešavanja (razlike temperatura uzorka i referentnog materijala). Vrednosti na ordinatnoj osi odgovaraju dimenziono stvarnom zapisu, a brojni podaci na osama predstavljaju samo opseg skale. To znači da je toplota oslobođena u egzotermnom procesu ili utrošena u endotermnom procesu koji se odvija pri zagrevanju uzorka aktivnog uglja srazmerna površini ispod DTA krive, a ne jednaka toj površini.



Slika 3. DTA dijagram pri zagrevanju aktivnog uglja u
 a) oksidacionoj atmosferi vazduha; b) redukcionoj atmosferi azota

— Uzorak broj 1 — Uzorak broj 2 — Nov GAU
 — Uzorak broj 3 (zasićen GAU) — Uzorak broj 4 (zasićen GAU)

3.2. Analiza rezultata i diskusija

TG krive pokazuju postepeno smanjenje mase za sve uzorke ali se mali broj promena može uočiti samo sa ovih dijagrama. Najviše podataka se dobija analizom DTG dijagrama jer se na njima mogu identifikovati različite oblasti gubitka mase što je u vezi sa određenim procesima koji se odvijaju pri zagrevanju aktivnog uglja. Zbog toga je, u ovom radu, posebna pažnja posvećena obradi rezultata DTG dijagrama. Osim toga, uočene pojave na TG i DTG dijagramima su dodatno proveravane i potvrđene na DTA dijagrama.

Pre analize rezultata za pojedine uzorke aktivnog uglja na osnovu oblika TG, DTG i DTA dijagrama, moguće je izvesti nekoliko opštih zaključaka:

- za sve uzorke aktivnog uglja karakterističan je izraziti pik koji počinje pri 50-60°C, a svoj maksimum dostiže pri temperaturama od 110-120°C; ovaj pik na DTG dijagramu ukazuje na nagli gubitak mase, a na DTA dijagramu na izrazito endotermni proces; pojavljuje se usled izdvajanja zaostale količine vlage iz aktivnog uglja;
- TG dijagrami uzoraka regenerisanih aktivnih ugljeva u oksidacionoj (slika 1) i redukcionoj atmosferi su dosta slični po obliku što ukazuje na slične procese koji se odvijaju; istovremeno je očigledno da je nagib krive TG dijagrama zasićenih aktivnih ugljeva veći u odnosu na uzorke novih i regenerisanih ugljeva što ukazuje na veći gubitak mase tokom zagrevanja ovih uzoraka;
- na DTG dijagramu regenerisanih aktivnih ugljeva koji su zagrevani u oksidacionoj atmosferi karakteristična je pojava nekoliko faza posle faze izdvajanja vlage:
 - u prvoj fazi kriva na DTG dijagramu je gotovo horizontalna linija što znači da se smanjenje mase odvija konstantnom brzinom (kriva na TG dijagramu je kosa prava linija); mala brzina i slab nagib na TG dijagramu ukazuje na sporo odvijanje procesa,
 - u drugoj fazi naglo se povećava brzina promene mase koja dostiže približno istu vrednost za oba uzorka regenerisanog aktivnog uglja; ova promena je, kao što se vidi sa odgovarajućih DTA dijagrama, praćena izrazito egzotermnim procesima,
 - u narednom periodu ponovo se promena mase odvija približno konstantnom brzinom sve do izrazito visokih temperatura (700-750°C),
 - u poslednjoj, četvrtoj fazi, pri visokim temperaturama (iznad 750-800°C) ponovo dolazi do nagle promene mase aktivnog uglja ali procesi više nisu egzotermni već uglavnom endotermni;
- na DTG dijagramima uzoraka regenerisanih aktivnih ugljeva koji su zagrevani u redukcionoj atmosferi takođe se može uočiti postojanje ovih faza ali su promene slabije izražene;
- DTG dijagram za novi aktivni ugalj koji je zagrevan, bilo u oksidacionoj ili redukcionoj atmosferi, u poređenju sa prethodnim uzorcima, pokazuje određene razlike:
 - prve dve faze, iako postoje, slabije su izražene što znači da je gubitak mase u ovim fazama manji,
 - treća faza, konstantne brzine promene mase, završava se približno pri istim temperaturama kao i za uzorke regenerisanih aktivnih ugljeva,
 - u poslednjoj četvrtoj fazi, u kojoj se masa uzorka ponovo naglo menja, promene su daleko više izražene;
- DTG dijagram za zasićen aktivni ugalj uzorka broj 3 koji je zagrevan u oksidacionoj atmosferi se znatno razlikuje:
 - prva faza konstantne brzine promene mase praktično ne postoji; brzina promene mase se praktično odmah povećava što znači da uzorak aktivnog uglja brže menja svoju masu; ovaj dodatni gubitak mase u oksidacionoj atmosferi je posledica razgradnje adsorbata koji nije postojao u regenerisanim i novom aktivnom uglju,
 - u narednim fazama brzina promene mase se smanjuje i ne postoji period konstantne brzine; ovo konstantno smanjenje brzine promene, pri daljem zagrevanju, je verovatno posledica taloženja karbonizovanog materijala koji nastaje u procesima termičkog tretmana aktivnog uglja od adsorbata,
 - posle dostizanja minimalne brzine promene mase ova brzina se ponovo povećava; važno je uočiti da se ovo dešava ranije, pri nižim temperaturama (oko 630-640°C) i znatno sporije nego što je to bio slučaj u prethodno opisanim ispitivanjima; te činjenice ukazuju da je mehanizam koji dovodi do ponovnog povećanja brzine promene mase drugačiji; ovo povećanje brzine promene mase posledica je pre svega gasifikacije karbonizovanog materijala u porama aktivnog uglja koja počinje da se odvija pri navedenim temperaturama i traje do kraja procesa;

- DTG dijagrami za zasićeni aktivni uglj uzorka 4, koji se od uzorka 3 zasićenog aktivnog uglja razlikuje po mnogo većem stepenu zasićenja, pokazuje posle faze isparavanja vlage, stalno smanjenje brzine promene mase sve do visokih temperatura (680°C) kada dolazi do ponovnog povećanja brzine promene mase; slično kao i za uzorak zasićenog aktivnog uglja broj 3, a za razliku od uzoraka regenerisanih i novog aktivnog uglja ni ovde nema tako jasno izraženog perioda konstantne brzine promene mase; konstantno smanjenje brzine promene mase je prividno u suprotnosti sa očekivanim jer je jasno da ovaj aktivni uglj sadrži najveću količinu adsorbovanih materija pa bi bilo očekivano da se brzina promene mase konstantno povećava; međutim, sa DTG dijagrama je očigledno da se procesi u fazi posle isparavanja vlage, u ovom uzorku zasićenog aktivnog uglja, odvijaju najvećom brzinom pa oblik krive (smanjenje brzine) ne znači da nema pojave termičke desorpcije adsorbata, već da je ona počela znatno ranije, još tokom isparavanja vlage; kasnije je termička desorpcija praćena intenzivnom karbonizacijom materijala u porama aktivnog uglja što smanjuje brzinu promene mase; ipak po apsolutnoj vrednosti brzina promene mase za ovaj uzorak zasićenog aktivnog uglja ostaje očekivano veća u odnosu na druge uzorke, sve dok se termička desorpcija adsorbovanog materijala ne završi.

U tabelama 2, 3 i 4 su navedene temperature pri kojima se odvijaju uočeni karakteristični procesi. U tabelama su korišćene sledeće oznake:

- t_w – temperatura maksimalne brzina izdvajanja vlage,
- t_p – temperatura početka faze bez ili sa veoma malom promenom mase uzorka,
- $t_{p,1}$ – temperatura početka prve faze intenzivne promene mase,
- t_m – temperatura termičkog maksimuma egzotermnih procesa,
- $t_{p,2}$ – temperatura početka druge faze intenzivne promene mase (pik minimalne brzine),
- t_e – temperatura maksimuma brzine promene mase u fazi endotermnih procesa.

Tabela 2. Parametri termijskih analiza uzoraka regenerisanog aktivnog uglja

		t_w , [°C]	t_p , [°C]	$t_{p,1}$, [°C]	t_m , [°C]	$t_{p,2}$, [°C]	t_e , [°C]
Uzorak 1	Vazduh	–	–	300	440	730	800
	Azot	–	–	310	480	720	825
Uzorak 2	Vazduh	110	180	330	430	740	815
	Azot	110	170	320	440	690	810
		dm/dt [mg/min]	dm/dt [mg/min]	dm/dt [mg/min]	dm/dt [mg/min]	dm/dt [mg/min]	dm/dt [mg/min]
Uzorak 1	Vazduh	–	–	0,40	2,20	2,05	4,70
	Azot	–	–	0,40	1,05	1,40	4,20
Uzorak 2	Vazduh	7,95	0,75	0,70	2,05	1,80	4,60
	Azot	7,75	0,60	0,45	1,00	0,25	2,65

Tabela 3. Parametri termijskih analiza uzorka novog aktivnog uglja

		t_w , [°C]	t_p , [°C]	$t_{p,1}$, [°C]	t_m , [°C]	$t_{p,2}$, [°C]	t_e , [°C]
Nov GAU	Vazduh	110	150	230	380	770	–
	Azot	110	150	230	400	785	880
		dm/dt [mg/min]	dm/dt [mg/min]	dm/dt [mg/min]	dm/dt [mg/min]	dm/dt [mg/min]	dm/dt [mg/min]
Nov GAU	Vazduh	5,45	0,70	0,50	1,60	2,05	–
	Azot	4,60	0,90	0,75	1,35	2,65	5,20

Tabela 4. Parametri termijskih analiza uzoraka zasićenog aktivnog uglja

		t_w , [°C]	$t_{p,1}$, [°C]	t_m , [°C]	$t_{p,2}$, [°C]	t_e , [°C]
Uzorak 3	Vazduh	115	180	400	635	–
	Azot	115	205	–	700	815
Uzorak 4	Vazduh	120	210	405	680	810
	Azot	120	215	450	690	800
		dm/dt [mg/min]	dm/dt [mg/min]	dm/dt [mg/min]	dm/dt [mg/min]	dm/dt [mg/min]
Uzorak 3	Vazduh	7,80	1,80	2,70	0,90	–
	Azot	13,40	2,05	–	1,60	3,85
Uzorak 4	Vazduh	10,25	3,55	3,60	1,90	5,65
	Azot	8,70	2,75	2,25	1,80	3,00

Kao što se može zaključiti sa dijagrama termijskih analiza za uzorke 1 i 2, njihovo ponašanje pri zagrevanju je veoma slično. Ideja je bila da se proveriti da li eventualno postoje razlike u ponašanju pri zagrevanju do 1000°C uzoraka regenerisanih vodenom parom (uzorak 2) i bez vodene pare (uzorak 1) i, naravno, da se njihovo ponašanje uporedi sa procesima koji se dešavaju pri zagrevanju novog i zasićenog aktivnog uglja. Na osnovu TG dijagrama za oba uzorka, i u oksidacionoj i u redukcionoj atmosferi, pri niskim temperaturama (ispod 300°C) može se zaključiti da se masa ispitivanih uzoraka veoma malo menja, naravno ako se zanemari isparavanje vode. Međutim, ta promena ipak postoji što potvrđuju i rezultati na DTG krivoj koja pokazuje da brzina promene mase nije jednaka nuli kao i rezultati DTA analiza koji ukazuju na postojanje egzotermnih procesa. Ipak, do temperatura 300-330°C praktično se može zanemariti da postoji bilo kakva značajnija promena mase aktivnog uglja što znači da je adsorbat koji se razlaže do ovih temperatura uklonjen u procesu regeneracije ali i da je oksidacija osnovne strukture aktivnog uglja slaba.

Nešto intenzivnije promene se dešavaju pri temperaturama iznad 300°C, odnosno 330°C za uzorke 1 i 2 kada se oni zagrevaju u oksidacionoj atmosferi vazduha. Ovo intenziviranje procesa pri sličnim temperaturama (310°C, odnosno 320°C) je zabeleženo za uzorke 1 i 2 i pri zagrevanju u redukcionoj atmosferi mešavine azota i vazduha, što je ono manje izraženo. Logična je pretpostavka da pri temperaturama iznad 300-330°C dolazi do intenzivnije volatilizacije i oksidacije prevashodno osnovne strukture aktivnog uglja. Pik na DTA krivoj koji ukazuje na maksimum egzotermnih procesa oksidacije, za sva četiri ispitivanja (u oksidacionim i redukcionim uslovima), veoma se dobro poklapa sa trenutkom kada se na DTG krivoj završava period povećanja brzine promene mase. Dalje se proces odvija uglavnom konstantnom brzinom pri čemu je brzina procesa koji se odigravaju u redukcionoj atmosferi, u oba slučaja, otprilike dva puta manja. Ovakvo stanje se održava sve do temperatura 720-730°C za uzorak 1 bez obzira da li se on zagreva u oksidacionoj ili redukcionoj atmosferi, odnosno 740°C za uzorak 2 kada se on zagreva u oksidacionoj atmosferi, tj. 690°C za isti uzorak kada se on zagreva u redukcionoj atmosferi. Ovde postoji mala razlika u ponašanju između uzoraka 1 i 2. Ona je najbolje uočljiva pri zagrevanju uzorka 2 u redukcionoj atmosferi jer pri temperaturama 630-640°C prethodno dolazi do većeg smanjenja brzine procesa. Pri daljem zagrevanju uzoraka 1 i 2 ponovo se povećava brzina gubitka mase i svoju maksimalnu vrednost ona dostiže pri 800-825°C za oba uzorka (tačne vrednosti su date u tabeli 2). Ovi procesi pri visokim temperaturama su istovremeno i endotermni. To ukazuje da se verovatno odvija razgradnja neorganskih primesa koje nisu mogle biti uklonjene regeneracijom, a nisu tom prilikom ni termički razgrađene jer ove temperature predstavljaju i granične temperature u peći za regeneraciju. Na primer, vrlo je verovatno da se pri ovim temperaturama dešavaju reakcije

poput endotermnih reakcija razgradnje kalcijumovih jedinjenja adsorbovanih iz vode koja se prečišćava: $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$ ili $\text{CaCO}_3 + \text{C} \rightleftharpoons \text{CaO} + 2\text{CO}$ ili $\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$.

U poređenju sa opisanim promenama na regenerisanom aktivnom uglju nov aktivni ugalj se pri zagrevanju ponaša nešto drukčije. Prvo, povećanje brzine promene mase dešava se već pri temperaturi 230°C bez obzira da li je atmosfera oksidaciona ili redukciona. Već ta činjenica ukazuje na veći sadržaj volatilnih materija u novom aktivnom uglju koji, obzirom da on nije korišćen i stoga ne može biti poreklom iz adsorbata, čini osnovnu strukturu novog aktivnog uglja. Maksimum egzotermnih procesa je pri nižoj temperaturi (380-400°C) u odnosu na regenerisane ugljeve ali ta razlika nije velika. Pri daljem zagrevanju nagli gubitak mase počinje da se dešava tek pri 770-785°C pri čemu u prethodnim fazama nije bilo smanjenja brzine promene mase. Nešto viša temperatura i odsustvo smanjenja brzine je verovatno posledica toga što u porama aktivnog uglja ne postoji adsorbat čija bi karbonizacija i formiranje koksnog ostatka prvo dovelo do izvesnog smanjenja brzine promene mase, a zatim usled oksidacije sekundarnog ugljenika ranijeg naglog povećanja te brzine. Interesantno je primetiti i da je pri zagrevanju uzoraka 1 i 2 regenerisanih aktivnih ugljeva u opsegu temperatura od 450-700°C u atmosferi vazduha brzina promene mase za oba približno konstantna i iznosi nešto više od 2 mg/min, dok je u istom intervalu temperatura ova brzina za nov aktivni ugalj niža i iznosi oko 1,5-1,6 mg/min. U porama regenerisanog aktivnog uglja nema adsorbata organskog porekla, a već je konstatovano da je sadržaj volatila u novom aktivnom uglju veći pa bi bilo logičnije da brzina gubitka mase bude veća za nov aktivni ugalj. Odavde se može zaključiti da su reakcije oksidacije verovatno katalizovane zaostalim neorganskim materijama (metalima) u regenerisanom aktivnom uglju zbog čega je brzina reakcija oksidacije u uzorcima regenerisanih aktivnih ugljeva veća, a samim tim i brzina gubitka mase veća.

U poslednjoj fazi koja se odigrava pri temperaturama iznad 770-785°C dolazi do veoma velikog povećanja gubitka mase novog aktivnog uglja tako da brzina promene mase pri 1000°C iznosi preko 7mg/min što je vrednost koja nije zabeležena ni u jednom drugom ispitivanju pa čak ni za zasićene aktivne ugljeve. Odsustvo ove pojave za uzorke regenerisanih aktivnih ugljeva je verovatno posledica činjenice da u više ciklusa regenerisanim aktivnim ugljevima ne postoje zaostale teško isparljive materije koje u novom aktivnom uglju ne bivaju potpuno karbonizovane nakon primarnog termičkog tretman pri proizvodnji aktivnog uglja. Tokom regeneracije, koja u stvari predstavlja drugi ciklus termičkog tretmana aktivnog uglja, moguće je da je ovaj zaostali materijal razgrađen. Istovremeno to znači da postoji mogućnost da se pri visokotemperaturskoj regeneraciji ostvari veći ukupni gubitak mase aktivnog uglja nego što je to očekivano na osnovu predviđanja količine adsorbata u zasićenom uglju.

Faza termičke desorpcije za zasićeni aktivni ugalj uzorka 3 počinje intenzivno da se odvija već pri 180°C. Na to ukazuje DTG dijagram za zagrevanje u oksidacionoj atmosferi jer brzina gubitka mase počinje da se povećava od te temperature. Pošto ova pojava nije ovako rano uočena ni za nov, a posebno ne za regenerisan aktivni ugalj jasno je da gubitak mase posledica termičke desorpcije adsorbata. Pošto su termijske analize procesa rađene u prisustvu slobodnog kiseonika, sagorevanje ovih lakih volatilnih materija obezbeđuje egzotermni efekat procesa iako je sama termička desorpcija endotermni proces. I ovde je, kao i kod novog i regenerisanog aktivnog uglja, maksimum egzotermnog procesa zabeležen pri oko 400°C, znači pri istoj temperaturi kao i ranije, i poklapa se sa dostizanjem maksimalne brzine promene mase. Brzina promene mase u tom trenutku je veća nego za nov i regenerisan aktivni ugalj što je i normalno zbog izdvajanja adsorbovanih jedinjenja. Isto tako, i u redukcionoj atmosferi su brzine promene mase za uzorak zasićenog aktivnog uglja 2-4 puta veće u fazi termičke desorpcije adsorbata nego za odgovarajuće regenerisane i nov aktivni ugalj ali pikovi ni na DTG ni na DTA dijagramu nisu uočljivi. Odsustvo izrazitog pika na DTA dijagramu za ispitivanje u

redukcionalnoj atmosferi koji ukazuje na završetak egzotermnih procesa i koji se po pravilu u svim ispitivanjima javlja pri temperaturama 400-450°C je verovatno posledica intenzivne volatilizacije adsorbata što je endotermni proces.

Smanjenje brzine promene mase pri daljem zagrevanju iznad 400°C je verovatno posledica završetka faze termičke desorpcije i razgradnje adsorbata i, dodatno, izdvajanja sekundarnog ugljenika koji u fazi karbonizacije zaostaje u porama aktivnog uglja. U oksidacionoj atmosferi pik minimalne brzine promene mase se javlja pri oko 635°C, a u redukcionalnoj atmosferi pri 700°C kada ova brzina počinje ponovo da se povećava.

Uzorak zasićenog aktivnog uglja broj 4 je istovremeno uzorak sa najviše adsorbata. Za ovaj uzorak, termička razgradnja takođe počinje dosta rano, odnosno prema dijagramima termijskih analiza pri temperaturi 210-220°C. Ustvari, verovatno je da procesi termičke desorpcije počinju još ranije ali to nije uočljivo na dijagramima zbog velike količine vlage koja se desorbuje u ranim fazama zagrevanja. Prema tome, za oba uzorka zasićenog aktivnog uglja u odnosu na uzorke regenerisanih i novog aktivnog uglja karakteristično je da, pri temperaturama iznad temperatura izdvajanje vlage, ne postoji faza u kojoj nema promene mase aktivnog uglja, odnosno u kojoj je ta promena zanemarljiva.

Brzina promene mase uzorka 4, pri temperaturama 200-500°C je, u poređenju sa drugim ispitivanim aktivnim ugljevima, daleko najveća. To je potpuno u saglasnosti sa činjenicom da ovaj uzorak sadrži i najveću količinu volatilnih adsorbata koji se termički desorbuju i sagorevaju u gasnoj fazi. Pored toga, verovatno i da prisutne neorganske materije katalitički deluju i ubrzavaju reakcije. U uzorku 4 je sigurno prisutno znatno više neorganskih materija nego u zasićenom aktivnom uglju uzorka 3 jer se ovaj aktivni ugalj duže nalazio u upotrebi i iz tabele 1 je jasno da je udeo pepela u ovom uzorku daleko najveći. Brzina promene mase dostiže vrednost 3,6 mg/min i znatno je veća od maksimalne brzine koja je u ovoj fazi postignuta za uzorak zasićenog aktivnog uglja broj 3 (2,7 mg/min). Za razliku od zasićenog aktivnog uglja uzorka 2 brzina promene mase se dalje ne povećava, a na DTA dijagramu u ovoj fazi nema karakteristične prevojne tačke. Do temperatura pri kojoj se ostvaruje maksimum egzoternosti procesa i koja iznosi oko 405°C za slučaj zagrevanja u oksidacionoj atmosferi ova brzina je približno konstantna, a kasnije, kada prestaju da se odvijaju egzotermne reakcije oksidacije, brzina se smanjuje do minimalne vrednosti 1,9 mg/min pri 680°C što je posledica završene desorpcije adsorbata i izdvajanja sekundarnog ugljenika. U redukcionalnoj atmosferi, period smanjivanja brzine promene mase se završava pri približno istoj temperaturi (690°C). Od ovih temperatura, kao i kod ostalih uzoraka počinje da se povećava brzina promene mase, a maksimalne vrednosti brzine se ostvaruju pri sličnim temperaturama (800-810°C) kao i pri ispitivanjima regenerisanih aktivnih ugljeva. Proces prati endotermni pik koji verovatno ukazuje na razgradnju neorganskih jedinjenja. Još jednom treba naglasiti da prisustvo ovog maksimuma brzine nije uočljivo kod novog aktivnog uglja u kome nema neorganskih primesa.

4. ZAKLJUČAK

Za ocenu efikasnosti regeneracije aktivnog uglja i ponašanja aktivnih ugljeva pri termičkom tretmanu, u ovom radu, su korišćene termijske analize. Podaci sa TG, DTG i DTA dijagrama su iskorišćeni za analizu pojedinih faza pri termičkom tretmanu. Uočeno je da su najveće razlike u procentualnim gubicima mase između zasićenih, sa jedne strane, i regenerisanih i novog aktivnog uglja, sa druge strane, ostvarene do temperature 400°C, a te razlike su značajne do temperatura 500-600°C. Temperatura oko 400°C je istovremeno i temperatura na kojoj se pojavljuje pik egzotermnih procesa. Prema tome, to su oblasti temperatura u kojima se intenzivno odvija termička desorpcija i razgradnja adsorbata. Pošto su termijske analize rađene u prisustvu slobodnog kiseonika, desorbovane materije sagorevaju što rezultira pikom egzotermnih procesa na DTA dijagramu. Procesu termičke desorpcije počinju da se odvijaju

već pri temperaturama 180-210°C u oksidacionoj atmosferi. Brzina promene mase uzorka zasićenog aktivnog uglja (2,7 mg/min za uzorak 3, odnosno 3,6 mg/min za uzorak 4), u ovoj fazi termičkog tretmana, je 2-4 puta veća od brzine promene mase za uzorke novog i regenerisanog aktivnog uglja što je posledica izdvajanja adsorbata. Sa druge strane, u intervalu temperatura 600-800°, znači kada je faza termičke desorpcije organskog adsorbata sasvim sigurno završena, veći gubitak mase za regenerisane aktivne ugljeve u odnosu na nov aktivni ugalj je verovatno posledica katalitičkog delovanja metala iz neorganskog adsorbata. Prema tome, katalitičko dejstvo metala u ovom opsegu temperatura dolazi do izražaja i može dovesti do reakcija sa osnovnim ugljenikom iz aktivnog uglja. Negativna posledica ovih reakcija može biti povećan gubitak mase aktivnog uglja u procesu njegove regeneracije.

LITERATURA

- [1] San Miguel, Lambert, S.D., Graham, N.J.D.: The effect of thermal treatment on the reactivity of field-spent activated carbons, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 40, p. 185-194, 2003.
- [2] Moreno-Castilla, C., Rivera-Utrilla, J., Joly, J.P., Lopez-Ramon, M.V., Ferro-Garcia, M.A., Carrasco-Marin, F.: Thermal regeneration of an activated carbon exhausted with different substituted phenols, *Carbon*, Vol. 33, No. 10, p. 1417-1423, 1995.
- [3] Humayun, R., Karakas, G., Dahlstrom, P.R., Ozkan, U.S., Tomasko, D.L.: Supercritical Fluid Extraction and Temperature-Programmed Desorption of Phenol and Its Oxidative Coupling Products from Activated Carbon, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Volume 37, Issue 8, p. 3089-3097, 1998.
- [4] Alvarez, P.M., Beltran, F.J., Gomez-Serrano, V., Jaramillo, J., Rodriguez, E.M.: Comparison between Thermal and Ozone Regenerations of Spent Activated Carbon Exhausted with Phenol, *Water Research*, Volume 38, p. 2155-2165, 2004.
- [5] Sabio, E., Gonzalez, E., Gonzalez, J.F., Gonzalez-Garcia, C.M., Ganan, R.J.: Thermal Regeneration of Activated Carbon Saturated with *p*-nitrophenol, *Carbon*, Volume 42, p. 2285-2293, 2004.
- [6] Matatov-Meytal, Y.I., Sheintuch, M.: Abatement of Pollutants by Adsorption and Oxidative Catalytic Regeneration, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Volume 36, No. 10, p. 4374-4380, 1997.
- [7] Matatov-Meytal, Y.I., Sheintuch, M.: Catalytic Abatement of Water Pollutants, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Volume 37, No. 2, p. 309-326, 1998.
- [8] Berčić, G., Pintar, A., Levec, J.: Desorption of Phenol from Activated Carbon by Hot Water Regeneration. Desorption Isotherms., *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Volume 35, No. 12, p. 4619-4625, 1996.
- [9] Goto, M., Hayashi, N., Goto, S.: Adsorption and Desorption of Phenol on Anion-Exchange Resin and Activated Carbon, *Environmental Science and Technology*, Volume 20, No. 5, p. 463-467, 1986.
- [10] Humayun, R., Karakas, G., Dahlstrom, P.R., Ozkan, U.S., Tomasko, D.L.: Supercritical Fluid Extraction and Temperature-Programmed Desorption of Phenol and Its Oxidative Coupling Products from Activated Carbon, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Volume 37, No. 8, p. 3089-3097, 1998.
- [11] Matatov-Meytal, Y.I., Sheintuch, M., Shter, G.E., Grader, G.S.: Optimal Temperatures for Catalytic Regeneration of Activated Carbon, *Carbon*, Volume 35, No. 10-11, p. 1527-1531, 1997.
- [12] Cannon F.S., Snoeyink, V.I., Lee R.G., DeWolfe, J.R.: Effect of Calcium in Field-Spent GACs on Pore Development During Regeneration, *Journal of the American Water Works Association (AWWA)*, Volume 83, No. 3, p. 76-89, 1993.

- [13] Mazyck, D.W., Cannon, F.S.: Overcoming Calcium Catalysis during the Thermal Reactivation of Granular Activated Carbon. Part I. Steam-Curing Plus Ramped-Temperature N₂ Treatment, Carbon, Volume 38, p. 1785-1799, 2000
- [14] Mazyck, D.W., Cannon, F.S.: Overcoming Calcium Catalysis during the Thermal Reactivation of Granular Activated Carbon. Part II. Variation of Steam-Curing Plus Reactivation Parameters, Carbon, Volume 40, p. 241-252, 2002.
- [15] San Miguel, Lambert, S.D., Graham, N.J.D.: The regeneration of field-spent granular activated carbons, Water Research, Vol 35, No 11, p. 2740-2748, 2001.
- [16] Sheintuch, M., Matatov-Meytal, Y.I.: Comparasion of Catalytic Processes with Other Regeneration Methods of Activated Carbon, Catalysis Today, Volume 53, p. 73-80, 1999.