

UTILIZACION DE RESIDUOS DE CARBON DE LEÑA PARA LA OBTENCION DE CARBONES ACTIVADOS DE ALTA CAPACIDAD ADSORTIVA EMPLEANDO DISTINTOS AGENTES ACTIVANTES

M. Simón, P. R. Bonelli, M. C. Casanello, A. L. Cukierman

Programa de Investigación y Desarrollo de Fuentes Alternativas de Materias Primas y Energía (PINMATE), Departamento de Industrias, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires.

Ciudad Universitaria, 1428, Buenos Aires, Argentina.

Teléf.: (+54-1) 4576 3383 - Fax: (+54-1) 4576 3366 - e-mail: analea@di.fcen.uba.ar

RESUMEN

Se estudia la factibilidad de preparar carbones activados a partir de residuos de carbón de leña mediante activación física, empleando CO₂ y vapor de agua como agentes activantes, en condiciones moderadas de temperatura. Se analizan las características del producto sólido obtenido con distintos activantes, fundamentalmente el desarrollo de área específica con el transcurso de la reacción. Tanto con CO₂ como con vapor de agua se alcanzan áreas específicas de alrededor 1 x 10⁶ m²/kg. La activación con vapor de agua conduce a obtener carbones más mesoporosos y con mejor rendimiento.

Palabras clave: carbón de leña, carbón activado, activación física, área específica

INTRODUCCION

El incremento en el consumo de carbones activados a fin de remediar los acuciantes problemas de contaminación ambiental conduce a la búsqueda permanente de nuevas materias primas que aseguren su producción. En particular, los residuos generados en la fabricación de carbón de leña resultan materiales atractivos con este propósito.

El residuo del proceso de fabricación del carbón de leña, denominado "carbonilla", está constituido por fragmentos de carbón cuyo diámetro de partícula es menor que el de las especificaciones del producto. La utilización de este residuo en la preparación de carbón activado permite disponer del mismo y obtener simultáneamente un producto con valor agregado, de múltiples aplicaciones en el cuidado del medio ambiente.

El método más ampliamente empleado para preparar carbones activados a partir de diversas materias primas involucra dos etapas (Bansal y col., 1988):

- una etapa de pirólisis o degradación térmica del material precursor realizada en atmósfera inerte a fin de obtener un producto intermedio con alto contenido de carbono, denominado comúnmente "char," y
- una etapa posterior de activación del char mediante gasificación controlada utilizando un agente oxidante suave, generalmente vapor de agua o CO₂.

En este trabajo, se estudia experimentalmente la factibilidad de emplear la carbonilla, residuo de la producción de carbón de leña proveniente de una mezcla de quebracho y algarrobo, para preparar carbones activados mediante el proceso de activación física utilizando CO₂ o vapor de agua como agentes activantes. Se procede directamente con la etapa de activación debido a que la etapa de pirólisis forma parte del proceso de fabricación del carbón de leña.

PARTE EXPERIMENTAL

La carbonilla proveniente de la producción de carbón de leña se muele y tamiza a fin de trabajar con una fracción de diámetro de partícula uniforme, entre 1 y 2 x 10⁻³ m, en los ensayos de activación. Sus características químicas, obtenidas por análisis próximo realizado según técnicas standard, y elemental, empleando un analizador elemental Carlo Erba EA 1108, se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1. Análisis próximo y elemental de la carbonilla utilizada para la preparación de carbón activado

Volátiles %	Carbono Fijo %	Cenizas %	C %	H %	N %	O %
26	62	12	67.6	2.97	1.63	27.8

La carbonilla presenta un 67.6 % de carbono en su análisis elemental, valor que resulta inferior al de los precursores pirolizados en condiciones controladas para la obtención de carbones activados (Bahrton y col. 1998; Villegas y col. 1999). Tanto el valor de carbono elemental como el contenido de volátiles, superior al característico de los chars destinados a la preparación de carbones activados, pueden atribuirse a las condiciones en que se lleva a cabo la fabricación del carbón de leña.

La activación de la carbonilla se lleva a cabo en un reactor de lecho fijo escala laboratorio, empleando como agentes activantes CO_2 (99.99 % v/v) o vapor de agua diluido con N_2 en el rango de concentraciones de 20 a 80% v/v. Las experiencias de activación se realizaron a una temperatura de 770 °C, distintos tiempos de activación, hasta 3 horas como máximo, y variando el caudal de gas reactivo. El esquema del equipo utilizado, con sus respectivos sistemas de alimentación y regulación de flujo, se presenta en la figura 1.

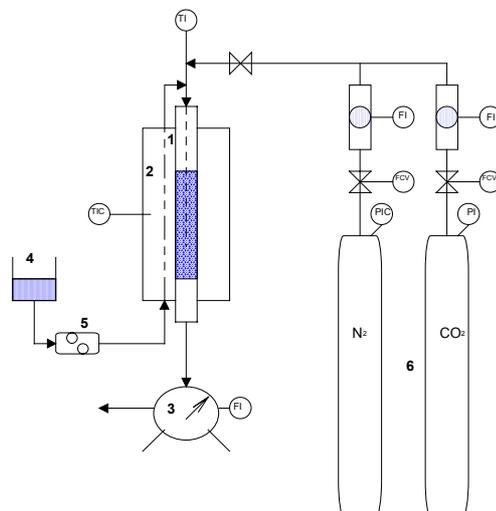


Figura 1. Esquema del equipo utilizado para los ensayos de activación. 1 Reactor de lecho fijo. 2 Horno eléctrico. 3 Medidor de caudal de gas. 4 Depósito de agua. 5 Bomba dosificadora. 6 Cilindros de gases.

La principal propiedad de los carbones activados, que le confiere su alta capacidad de adsorción, está determinada por su superficie específica. En este trabajo, la evaluación de la misma se lleva a cabo a partir de la determinación de las isothermas de adsorción de N_2 a 77 K utilizando un sortómetro Micromeritics Gemini 2360. El área específica se calcula utilizando el procedimiento convencional de BET (Gregg y Sing, 1982). Asimismo, el estudio de las isothermas de adsorción permite analizar el desarrollo de porosidad de las muestras debido a la activación.

RESULTADOS Y DISCUSION

En las figuras 2 y 3 se presentan las curvas de conversión (X) en función del tiempo de activación cuando se trabaja, respectivamente, con CO_2 o vapor de agua como agentes activantes.

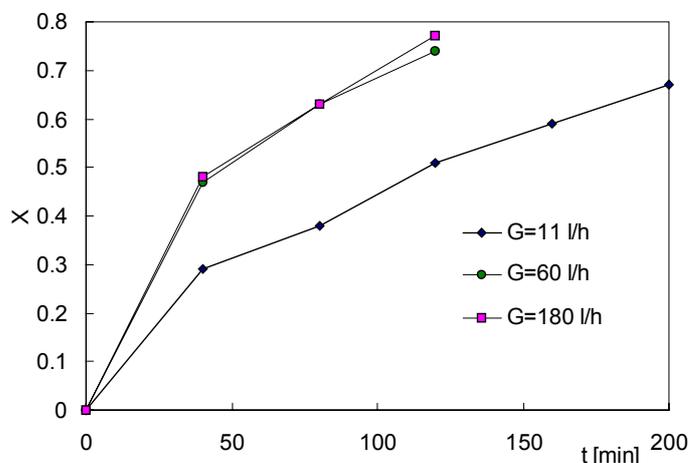


Figura 2. Evolución de la conversión en función del tiempo de reacción durante la activación con CO_2 puro para distintos caudales de gas.

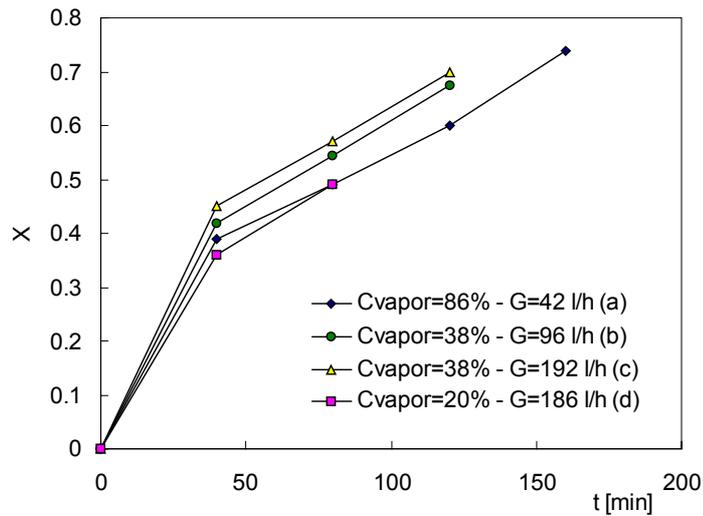


Figura 3. Evolución de la conversión en función del tiempo de reacción para activación con vapor de agua en diferentes condiciones de operación.

Las conversiones alcanzadas en la activación con CO₂ son independientes del caudal de gas (G) empleado para G ≥ 60 l/h (Figura 2), indicando que en esas condiciones la resistencia a la transferencia de materia externa es despreciable. En el caso de activar con vapor de agua, la conversión continúa dependiendo del caudal de gas reactivo para valores de G superiores a 100 l/h aún para concentraciones de vapor de aproximadamente 40% v/v (ver Figura 3, curvas b y c). En la Figura 3, se observa además la influencia positiva de la concentración de vapor sobre la conversión alcanzada (curvas c y d).

Las áreas específicas (S) que caracterizan a los carbones activados obtenidos empleando distintas condiciones de operación se representan en las Figuras 4 y 5, para el caso de activación con CO₂ y vapor de agua, respectivamente. Ambos agentes activantes conducen a carbones de alta área específica, especialmente con caudales de gas elevados y conversiones de reactivo sólido superiores a 0.7. Como se observa en las figuras, el área desarrollada para una dada conversión es prácticamente independiente de las condiciones de operación en las que se llevó a cabo la activación. En consecuencia, es conveniente utilizar aquellas que conducen a un área adecuada en el menor tiempo. Dado que las curvas de área desarrollada en función de la conversión convergen a una única curva para distintas condiciones de operación, el rendimiento a obtener está unívocamente relacionado con el área del producto. Cabe destacar que se obtienen carbones activados con características adecuadas para diversas aplicaciones con rendimientos de hasta 60%.

La Figura 6 muestra la evolución del área desarrollada con la conversión para dos carbones activados preparados en condiciones de operación similares con los dos agentes activantes empleados. Se observa que el desarrollo de área en los carbones preparados con vapor es más notable.

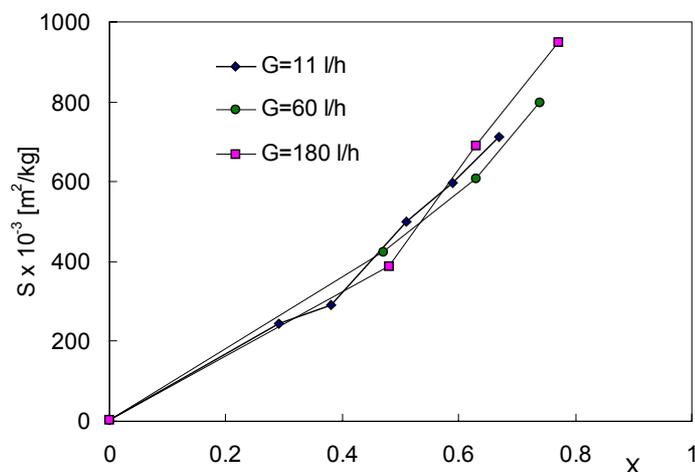


Figura 4. Área desarrollada en función de la conversión por activación con CO₂ puro a distintos caudales de gas.

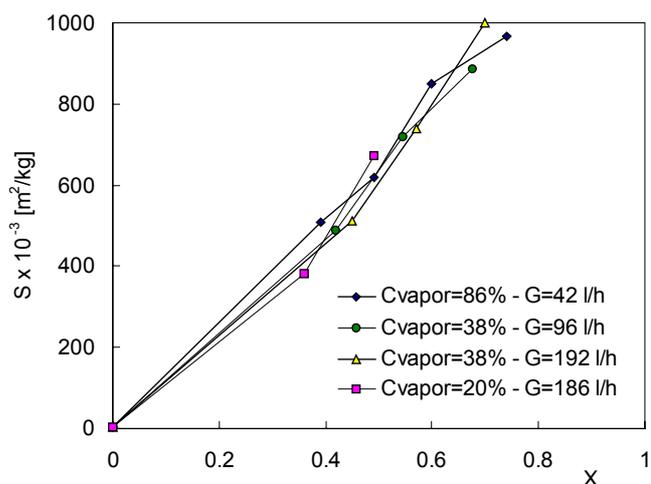


Figura 5. Area desarrollada en función de la conversión por activación con vapor de agua en distintas condiciones de operación.

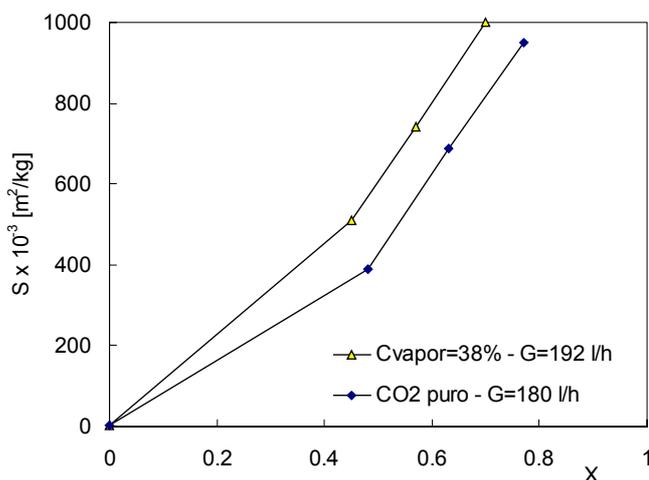


Figura 6. Influencia del agente activante sobre el desarrollo de área en condiciones similares de activación.

La Figura 7 muestra las isotermas de adsorción de N_2 a 77 K correspondientes a los carbones activados de mayor área obtenidos con CO_2 y con vapor de agua en condiciones de operación similares; se grafican volúmenes adsorbidos (V_{ads}) vs presiones relativas (P/P_0), siendo P_0 la presión de saturación. Ambos carbones exhiben grandes volúmenes adsorbidos de N_2 . La isoterma correspondiente al carbón activado con CO_2 se mantiene casi paralela al eje de las presiones relativas, esta forma de isoterma se conoce en la literatura como de “tipo I” (Gregg y Sing 1982; Allen, 1997) y está asociada a adsorbentes microporosos. La isoterma de adsorción del carbón activado con vapor de agua presenta un punto de inflexión y el volumen adsorbido se incrementa progresivamente hacia valores más altos de presión relativa; esta forma es intermedia entre las isotermas de “tipo I” y las de “tipo II” indicando la presencia de micro y mesoporos.

La Tabla 2 presenta los valores de área específica, calculada siguiendo el procedimiento de BET, de volumen total de poros (V_t), calculado a partir de volumen de nitrógeno adsorbido a $P/P_0 \cong 1$, y de volumen de microporos (V_{mi}), estimado por el método de Dubinin - Radushkevich (Patrick, 1995), para la carbonilla sin activar y los carbones activados cuyas isotermas se mostraron en la Figura 7.

Tabla 2 Características texturales de la carbonilla y de los carbones activados con CO_2 y vapor de agua en condiciones de operación similares

Muestra	$S \times 10^{-3}$ [m ² /kg]	V_t [m ³ /kg]	V_{mi} [m ³ /kg]
Carbonilla (sin activar)	1.9	6.9	0.9
Activado con CO_2	1100	535.5	522.0
Activado con vapor de agua	1103	680.8	551.8

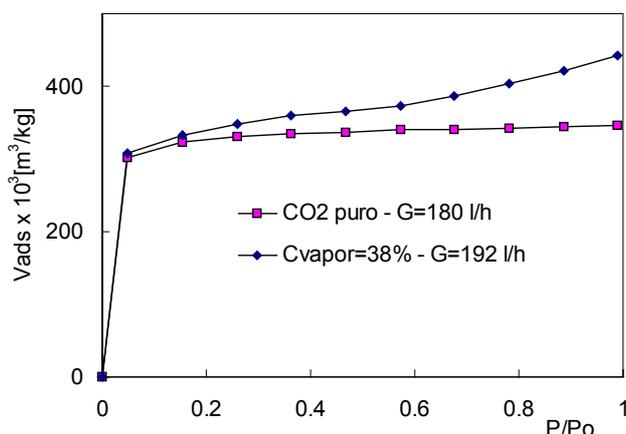


Figura 7. Influencia del agente activante sobre las características de adsorción de los carbones activados obtenidos en condiciones de operación similares.

El desarrollo de la estructura porosa como consecuencia del proceso de activación se manifiesta en el incremento de superficie específica y volumen de poros que confieren propiedades adsorptivas a los carbones activados. Asimismo, puede observarse que el volumen total de poros del carbón activado con vapor de agua es substancialmente superior al del carbón activado con CO₂ mientras que los volúmenes de microporos de ambos carbones activados son similares. Este resultado pone en evidencia el mayor carácter mesoporoso del carbón activado con vapor de agua. Conocer el carácter micro o mesoporoso de un adsorbente resulta de importancia para establecer la potencial aplicación del mismo en un determinado proceso.

CONCLUSIONES

El residuo de la fabricación del carbón de leña resulta ser un material adecuado para la preparación de carbones activados de alta capacidad adsorptiva mediante activación física tanto con CO₂ como con vapor de agua.

El proceso de obtención de carbones activados a partir de carbonilla mediante gasificación con CO₂ o vapor de agua permite obtener carbones activados de diferentes características según el propósito específico de aplicación. Pueden obtenerse carbones activados con áreas específicas desde $400 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{kg}$, con un rendimiento del 60 %, y un tiempo de reacción de 40 min, hasta carbones cuyas áreas superficiales superan los $1000 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{kg}$ con un rendimiento de 20 % transcurridas 2 horas de tiempo de reacción. El carácter micro o mesoporoso del carbón producido puede lograrse utilizando el agente activante adecuado. El uso de CO₂ como agente activante permite obtener un carbón activado de características microporosas, mientras que los carbones activados con vapor de agua desarrollan una estructura más mesoporosa.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo económico de la Universidad de Buenos Aires, el CONICET y la ANPCYT, para la realización de este trabajo.

REFERENCIAS

- Allen, T. (1997). Particle Size Measurement, Volume 2 Surface Area and Pore Size Determination, 5th Edition, Chapman & Hall London.
- Bansal, R. C.; Donnet, J. B.; Stoeckli, F. (1988). Active Carbon, Marcel Decker, New York.
- Bahrton A., Horowitz G.I., Bonelli P.R., Cerrella E.G., Cassanello M.C., Cukierman A.L. (1998). Residuos Forestales Como Precursores Para La Preparacion De Carbones Activados. *Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente*, 2, 1, 02.93-02.96.
- Gregg, S. J.; Sing, K. S. W. (1982). Adsorption Surface Area and Porosity, Academic Press Inc., London.
- Patrick, J. W. (1997). Porosity in Carbons, John Willey & Sons, Inc, London.
- Tancredi, N., Cordero, T., Rodríguez-Mirasol, J., Rodríguez, J.J. (1996). Activated Carbons from Uruguayan Eucalyptus Wood Chars, *Fuel*, 75, 15, 1701-1706.
- Villegas, P. J., Bonelli, P. R.; Cassanello, M. C.; Cukierman, A. L. (1999). Preparacion de Carbon Activado A Partir de Residuos Agricolas de la Caña de Azucar y Distintos Agentes Activantes. *Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente*, 2, 1, 02.33-02.36.

ABSTRACT

In this work the feasibility of preparing activated carbons from wood charcoal residues by physical activation method is studied, using CO₂ and steam as activating agents under mild temperature conditions. The features of the product obtained, mainly surface area development, with reaction evolution were analyzed. Specific surface areas up to 1 x 10⁶ m²/kg were achieved with both activating agents. Activation with steam leads to carbons showing a more pronounced mesoporous character and better yield.