

Oppervlakchemiese evaluering van die ontsoedeling van uitgeputte geaktiveerde koolstof met superkritieke koolstofdiksied

TANIA VENTER
B.Sc. Hons.

Verhandeling voorgelê ter gedeeltelike voldoening aan die vereistes vir die graad
Magister Scientiae in Chemie
in die Skool vir Chemie en Biochemie
Noordwes-Universiteit (Potchefstroomkampus)



Studieleier: Prof. E.L.J. Breet
Potchefstroom
Januarie 2005

“He who knows not, and knows not that he knows not, is a fool; shun him. He who knows not, and knows that he knows not, is a student; teach him. He who knows, and knows not that he knows, is asleep; wake him. He who knows, and knows that he knows, is wise; follow him.”

Asian proverb

“Kinders, julle moet jul ouers gehoorsaam wees in die Here, want dit is reg.

Eer jou vader en jou moeder - dit is die eerste gebod met ’n belofte -

Sodat dit met jou goed mag gaan en jy lank mag lewe op die aarde.

En vaders, moenie julle kinders vertoorn nie, maar voed hulle op in die tug en vermaning van die Here.”

Efësiërs 6:1-4

Ek dra graag hierdie verhandeling op aan my dierbare ouers, Gert en Marlene Venter, wie se aanmoediging, bystand en liefde my gedra het tot waar ek vandag is. Pappa, Mamma, Thellie en Charl baie dankie vir die rol wat julle tot dusver in my lewe gespeel het en dat julle bereid was om te deel in elke vreugde sowel as teleurstelling. Dit is waar wat Pappa so dikwels vir my en Thellie vertel het: mense kan jou van baie dinge in die lewe ontnem, maar nooit van geleerdheid en opvoeding nie. Joseph Addison gee ’n baie raak beskrywing van die waarde van geleerdheid:

“I consider a human soul without education like marble in a quarry, which shows none of its inherent beauties until the skill of the polisher sketches out the colours, makes the surface shine, and discovers every ornamental cloud, spot, and vein that runs through.”

Joseph Addison

INHOUDSOPGAWE

HOOFSTUK 1: Reaktivering/regenerering van granulêre geaktiveerde koolstof	1
1.1 ABC van GAC	1
1.1.1 Struktuur	1
1.1.2 Klassifikasie	2
1.1.3 Chemiese/fisiese eienskappe van geaktiveerde koolstof	3
1.1.4 Adsorpsiedoeltreffendheid	4
1.1.5 Bereiding van geaktiveerde koolstof	6
1.1.6 Gebruike van geaktiveerde koolstof	6
1.2 Bestaande regenereringsmetodes vir uitgeputte geaktiveerde koolstof	8
1.2.1 Termiese regenerering	8
1.2.2 Chemiese regenerering	9
1.2.3 Biologiese regenerering	10
1.3 Superkritieke fluïedekstraksie as alternatiewe regenereringsmetode	10
1.3.1 Wat is 'n superkritieke fluïed?	11
1.3.2 CO ₂ as algemeenste superkritieke fluïed	12
1.3.3 Toepassings van superkritieke tegnologie	14
1.4 Doel van hierdie studie	16
Literatuurverwysings Hoofstuk 1	18
HOOFSTUK 2: Materiale, metodologie en protokol – tegnies-teoretiese besonderhede	21
2.1 Koolstofmonsters	21
2.2 <i>sc</i> -CO ₂ -ekstraksie	21
2.2.1 Ekstraktor	22
2.2.2 Ekstraksieprosedure	23
2.3 Analiseprotokol	24
2.3.1 Skandeerelektronmikroskopie (SEM)	24
2.3.2 Jodiumgetal	26
2.3.3 Karamelgetal	29
2.3.4 BET-analise	30
2.3.5 Kwikporosimetrie	35

Literatuurverwysings Hoofstuk 2	41
HOOFSTUK 3: Geselekteerde koolstofmonsters en ekstraksiekondisies	43
3.1 Geaktiveerde koolstof en die produksie van suiker	43
3.2 Besonderhede oor bestudeerde koolstofmonsters	45
Literatuurverwysings Hoofstuk 3	47
HOOFSTUK 4: Titrimetriese resultate	48
4.1 Jodiumgetal	48
4.2 Karamelgetal	50
4.3 Nut van titrimetriese metodes	52
Literatuurverwysings Hoofstuk 4	53
HOOFSTUK 5: Adsorpsieresultate	54
5.1 BET-groothede	54
5.2 Kwikporosimetriese resultate	56
Literatuurverwysings Hoofstuk 5	58
HOOFSTUK 6: Elektronmikroskopie	59
6.1 SEM-resultate	59
Literatuurverwysings Hoofstuk 6	64
HOOFSTUK 7: Samevatting en toekomsblik	65
7.1 Drie belangrike vrae	65
7.2 Drie belangrike vrae – beantwoord!	66
7.3 Toekomstige eksperimentele werk	69
7.3.1 Elektronmikroskopie	69

7.3.2 Stikstof versus argon vir BET-bepalings van mikroporeuse stowwe	69
7.3.3 Ander tipes geaktiveerde koolstof	70
Literatuurverwysings Hoofstuk 7	71
DANKBETUIGING	72

OPSOMMING

Die doel van die studie het voortgevloei uit tekortkominge van vorige ondersoeke waarin nie bevredigende verklarings gevind kon word waarom

- uitgeputte geaktiveerde koolstof wat voorheen termies gereaktiveer is nie met $sc\text{-CO}_2$ geregenereer kan word nie;
- die jodiumgetal na regenerering met $sc\text{-CO}_2$ nie verbeter nie terwyl massaverliese toon dat materiaal vanaf die oppervlak van uitgeputte geaktiveerde koolstof verwyder word;
- $sc\text{-CO}_2$ nie in staat is om uitgeputte koolstof in dieselfde mate as termiese reaktivering te regeneer nie.

Die strategie vir die verwesenliking van hierdie doel was om met titrimetriese metodes (jodium- en karamelgetal), spektrografiese tegnieke (skandeerelektronmikroskopie) en adsorpsiemetodes (BET-analise en kwikporosimetrie) antwoorde op die kernvrae te vind. Monsters van geaktiveerde koolstof wat tydens die ontkleuring van suiker uitgeput is, is ondersoek om vas te stel in watter mate die monsters deur middel van $sc\text{-CO}_2$ geregenereer kan word.

Die titrimetriese resultate het getoon dat daar 'n verbetering in sowel die jodium- as karamelgetal met $sc\text{-CO}_2$ regenerering intree mits die monsters nie voorheen aan termiese reaktivering blootgestel was nie. Termiese reaktivering brand stowwe in die porieë vas en die verstopte porieë kan nie deur $sc\text{-CO}_2$ ontsedel word nie. Die oppervlakchemiese groothede het getoon dat $sc\text{-CO}_2$ nie in staat is om nuwe porieë te skep nie en daarom kan die jodiumgetal nie verbeter in gevalle waar $sc\text{-CO}_2$ materiaal van voorheen termies gereaktiveerde koolstof afhaal nie.

Dit kon met enkele termodinamiese groothede en aktiveringsparameters aangetoon word dat die meganisme van $sc\text{-CO}_2$ regenerering op fisiese desorpsie berus en dus totaal verskil van die meganisme van termiese reaktivering waardeur nuwe porieë geskep word.

SUMMARY

The purpose of the study developed from the shortcomings of previous investigations in which no satisfactory explanations could be found why

- exhausted activated carbon which had been thermally reactivated before cannot be regenerated by sc-CO₂;
- the iodine number does not improve after regeneration by sc-CO₂ despite the removal of material from the surface of exhausted activated carbon as depicted by a mass loss;
- sc-CO₂ is incapable of regenerating exhausted carbon to the same extent as thermal reactivation.

The strategy to accomplish this purpose was to find answers to the crucial questions by virtue of titrimetric methods (iodine and caramel number), spectrographic techniques (scanning electron microscopy) and adsorption methods (BET analysis and mercury porosimetry). Samples of activated carbon exhausted during the refining of sugar were investigated to establish to what extent these samples could be regenerated by sc-CO₂.

The titrimetric results showed that both the iodine and caramel number indeed improved as a result of sc-CO₂ regeneration provided that the samples had not been exposed to thermal reactivation before. Thermal reactivation burns substances onto the pore surface, and these blocked pores cannot be decontaminated by sc-CO₂. The surface chemistry quantities proved that sc-CO₂ is incapable of creating new pores, and thus the iodine number does not improve in cases where sc-CO₂ removes material from previously reactivated carbon.

It could be shown by virtue of a few thermodynamic quantities and activation parameters that the mechanism of sc-CO₂ regeneration is based upon physical desorption, which totally differs from the mechanism of thermal reactivation by which new pores are created.

HOOFSTUK 1

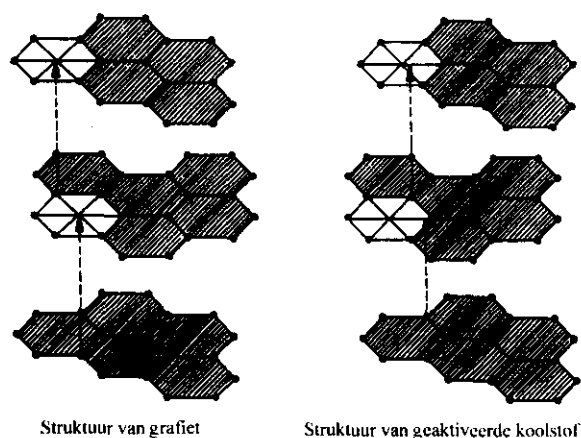
Reaktivering/regenerering van granulêre geaktiveerde koolstof

Granulêre geaktiveerde koolstof (GAC = granular activated carbon) is 'n mikrokristallyne, amorfe vorm van koolstof wat spesifiek vervaardig word om groot adsorpsieoppervlakke te bied. Dit word in die nywerheid hoofsaaklik gebruik om steurstowwe te verwyder of om waardevolle hulpbronne te herwin. In die hieropvolgende paragrawe word verskillende aspekte (struktuur, klassifikasie, chemiese/fisiese eienskappe, bereiding, adsorpsiedoeltreffendheid, gebruike) ten opsigte van geaktiveerde koolstof nader toegelig.

1.1 ABC van GAC

1.1.1. Struktuur

Die struktuur van geaktiveerde koolstof stem ooreen met dié van grafiet deurdat beide uit seslidringkoolstofgroeperinge met bindingslengtes van 2 tot 3 nm bestaan. Dit verskil egter ten opsigte van die oriëntasie van die enkelheksagonale vlakke wat gemeenskaplik verskuif is soos aangetoon in **Figuur 1.1**.



Figuur 1.1 Verskil in struktuur van grafiet en geaktiveerde koolstof^{1,2}

Geaktiveerde koolstof bestaan nie net uit grafietkristalle nie, maar ook uit 30 tot 60 % amorf koolstofatome en heteroatome soos suurstof. Die verskillende oriëntasies van die grafietlae en die teenwoordigheid van amorf koolstof en heteroatome dra tot die besondere struktuur van geaktiveerde koolstof by. Tussen die enkellae kom inkepinge en gapings (porieë) met wydtes van 0.1 – 100 nm voor. Hierdie porieë maak dit moontlik dat massaoordrag plaasvind na die binneoppervlak van die geaktiveerde koolstof waar adsorpsie hoofsaaklik plaasvind.

1.1.2 Klassifikasie

Daar bestaan twee kommersiële grade van geaktiveerde koolstof soos aangedui in **Figuur 1.2**, naamlik korrelrige, poreuse koolstof wat as 'n harde, stofvrye materiaal (GAC) verkrygbaar is, en fyn, poreuse koolstof wat in poeivorm beskikbaar is.



Figuur 1.2 Granulêre geaktiveerde koolstof (deeltjiegrootte 0.5 – 4 mm) links en poeierige geaktiveerde koolstof (deeltjiegrootte 1 – 150 μm) regs

Tabel 1.1 gee 'n IUPAC-klassifikasie van geaktiveerde koolstof volgens poriegrootteverspreiding (mikro-, meso- en makroporieë) binne die kommersiële grade.

Tabel 1.1 IUPAC-klassifikasie van geaktiveerde koolstof volgens poriegrootteverspreiding²

	Mikroporieë $D < 2 \text{ nm}$	Mesoporieë $D = 2 - 50 \text{ nm}$	Makroporieë $D > 50 \text{ nm}$
korrelrig poreus	10 – 20 %	60 – 80 %	40 %
fyn poreus	60 – 80 %	10 %	30 %

1.1.3 Chemiese/fisiese eienskappe van geaktiveerde koolstof

Die belangrikste chemiese eienskappe van geaktiveerde koolstof is die inhoud en samestelling van die as en die pH van waterige suspensies van geaktiveerde koolstof. Die as besit nie noodwendig anorganiese bestanddele soos dit in rou steenkool voorkom nie. Die graad³ van geaktiveerde koolstof word volgens oplosbare anorganiese komponente in die as en in die koolstof bepaal.

Die pH³ van 'n suspensie van geaktiveerde koolstof in gedistilleerde water word beïnvloed deur parameters soos die leeftyd en temperatuur van die suspensie sowel as die verhouding van geaktiveerde koolstof tot water. Dit is bepalend vir gevalle waar maksimale adsorpsie verlang word. Om die pH te verstel ten einde maksimale adsorpsie te verseker, kan 'n suur of alkali bygevoeg word.⁴

Die oppervlakarea is die belangrikste fisiese eienskap van geaktiveerde koolstof. Dit is aansienlik groter as dié van ongeaktiveerde koolstof. Die rede hiervoor is die groot aantal porieë waaroor geaktiveerde koolstof beskik en waardeur die aktiewe oppervlakte vergroot word. Die oppervlakte wat vir adsorpsie beskikbaar is, hang van die molekulêre grootte van die adsorbaat en die poriegrootte van die geaktiveerde koolstof af.

Die verskil tussen verwagte en waargenome adsorpsievermoë kan toegeskryf word aan suurstofbevattende groepe op die koolstofoppervlak. Die pH of pK_a van 'n suspensie van koolstof dien as 'n maatstaf vir oppervlaksuurheid of -basisiteit en is 'n goeie hulpmiddel om die anioniese- of kationiese adsorpsievoorkeure van geaktiveerde koolstof te voorspel.

Die pakkingsdigtheid⁵ van geaktiveerde koolstof kan beskou word as die massa van 'n eenheidsvolume geaktiveerde koolstof wat die porieë en ruimtes tussen die deeltjies insluit. Die digtheid kan in samehang met die spesifieke adsorpsiekapasiteit gebruik word om die bedkapasiteit te bepaal. Sodoende kan vooraf vasgestel word watter tipe geaktiveerde koolstof die geskikste is vir die adsorpsie van 'n sekere stof. Poreuse geaktiveerde koolstof besit 'n lae digtheid.

Die deeltjiegrootte van geaktiveerde koolstof is van kardinale belang vir adsorpsieprosesse, aangesien die adsorpsietempo omgekeerd eweredig is aan die grootte van die deeltjies.

Die meganiese sterkte (of hardheid)⁶ en wrywingsweerstand van die deeltjies is van belang wanneer geaktiveerde koolstof aan verminderde druk onderwerp word en massaverlies van koolstof ter sprake is. Verskeie prosesse waarin korrelrige geaktiveerde koolstof betrokke is, behels dat die koolstof in 'n suspensie saam met die adsorbaat geroer word om kontak tussen die adsorbens en adsorbaat te verbeter. Dit lei egter ook tot afslyting as gevolg daarvan dat die deeltjies teen mekaar skuur. Aangesien geaktiveerde koolstof herhaaldelik in nywerheidsprosesse gebruik word, is afslyting 'n deurlopende probleem en moet geaktiveerde koolstof oor sterk weerstand teen slytasie beskik.

Die ontstekingstemperatuur van geaktiveerde koolstof moet hoog genoeg wees om onnodige koolstofoksidasie tydens gasfase-adsorpsie by hoë temperature te beperk.

1.1.4 Adsorpsiedoeltreffendheid

Verskeie faktore beïnvloed die adsorpsiedoeltreffendheid van geaktiveerde koolstof. Enkele hiervan sluit in: oppervlaktgrootte, deeltjiegrootte, funksionele groepe op die oppervlak, aard van adsorbaat, pH en temperatuur.

Adsorpsie^{7,8} kan gedefinieer word as die aanhegting van stowwe aan 'n vaste oppervlak soos geaktiveerde koolstof. Die stof wat geadsorbeer word, staan as die adsorbaat bekend, en die materiaal waarop die adsorpsie plaasvind, word die adsorbens of substraat genoem. Die kragte wat verantwoordelik is vir die adsorpsie van 'n molekule op 'n vaste oppervlak staan as oppervlakspanning of oppervlakvryenergie bekend.¹ Aangesien 'n vaste oppervlak nie kan meegee nie en adsorpsie 'n spontane proses is, gaan dit met 'n afname in vryenergie tydens die verandering van die opgeloste na die geadsorbeerde toestand gepaard.^{1,8}

Molekule en atome heg op twee maniere aan 'n oppervlak, naamlik deur fisiese adsorpsie (fisisorpsie) of chemiese adsorpsie (chemisorpsie). By fisisorpsie tree van der Waalskragte

(dispersie- of dipolêre wisselwerking) tussen die adsorbaat en die substraat op. Dit vind oor 'n groot oppervlakte plaas, maar die kragte is swak en die energie wat vrygestel word is van dieselfde orde grootte as kondensasie-entalpie, naamlik -20 kJ/mol . Die geringe entalpie-verandering is onvoldoende om bindings te breek sodat die identiteit van 'n molekule wat fisisorpsie ondergaan, behoue bly in die teenwoordigheid van die substraattoepervlak.

Tydens chemisorpsie heg molekule aan 'n oppervlak deur chemiese binding (gewoonlik kovalente binding) en elektronoordrag. Die entalpieverandering tydens chemisorpsie is baie groter as tydens fisisorpsie, en tipiese waardes is in die orde van -200 kJ/mol . Die afstand tussen die oppervlak en die naaste adsorbaatatom is aansienlik kleiner in die geval van chemisorpsie.⁷ Dit verklaar waarom stowwe wat chemies op geaktiveerde koolstof adsorbeer nie maklik van die oppervlak verwyder kan word nie.⁹ Die belangrikste verskille tussen fisisorpsie en chemisorpsie word in **Tabel 1.2** opgesom.

Tabel 1.2 Verskille tussen fisisorpsie en chemisorpsie

Parameter	Fisisorpsie	Chemisorpsie
Adsorpsiewarmte	Laag	Hoog
Aktiveringsenergie	Benodig lae aktiverings-energie vir adsorpsie	Benodig hoë aktiverings-energie vir adsorpsie
Aard van geadsorbeerde fase	Mono- of multilaag, geen dissosiasie van geadsorbeerde stowwe	Slegs monolaag, dissosiasie kan voorkom
Aard van reaksie	Omkeerbaar, nie-oppervlaktespesifiek	Onomkeerbaar, oppervlaktespesifiek
Temperatuurgebied	Slegs doeltreffend by lae temperature	Oor 'n wye temperatuurgebied moontlik

1.1.5 Bereiding van geaktiveerde koolstof

Die beginsel waarop die bereiding van geaktiveerde koolstof berus, is selektiewe verwydering van sekere groepe vanuit 'n geskikte koolstofbevattende voermateriaal sonder om deeltjiegrootte te verander. Goed gedefinieerde porieë vervang dan die verwyderde komponente.¹⁰ Koolstof kan op twee verskillende maniere geaktiveer word, naamlik chemies of fisies.

Chemiese aktivering berus daarop dat anorganiese verbindings teenwoordig in of toegevoeg tot die voermateriaal organiese molekule tydens karbonisering of kalsinering dehidreer of degradeer. Tydens die aktivering word enige koolstofbevattende stof as voermateriaal en stowwe soos ZnCl_2 , K_2S , NaOH , KCNS of H_3PO_4 as aktiveringskomponent gebruik.⁶

Tydens fisiese aktivering vind selektiewe oksidasie van koolstofbevattende materie met lug by lae temperature of met stoom, CO_2 of geskikte gasse by hoë temperature plaas. Die oksidasieproses word gewoonlik voorafgegaan deur primêre karbonisering van die voermateriaal. By hierdie tipe aktivering kan enige voermateriaal (hout, veen, kooks) gebruik word en stoom, CO_2 of mengsels van laasgenoemde as aktiveringsreagens dien.¹¹ Karbonisering vind gewoonlik by 400 – 500 °C en oksidasie by 800 – 1000 °C plaas.¹²

Die porieverspreiding van die geaktiveerde koolstof verskil na gelang stoom of CO_2 as aktiveringsreagens gebruik word.¹³ Die rede hiervoor is dat stoom reaktiewer is as CO_2 by dieselfde temperatuur en groter porieë teweeg bring.

1.1.6 Gebruike van geaktiveerde koolstof

Die aanwending/gebruike van geaktiveerde koolstof kan in twee hoofkategorieë ingedeel word:⁶

1. die verwydering van kleure, reuke, smake en ander steurstowwe of kontaminante vanaf 'n gegewe materiaal, en
2. die herwinning van oplosmiddels vanuit 'n oplossing.

In die volgende paragrawe word na enkele spesifieke voorbeelde verwys.

Geaktiveerde koolstof word wêreldwyd aangewend om kleurstowwe vanuit suiker te verwyder.³ Die gebruik van koolstof in die suikernywerheid verwyder proteïene en hidroksiemetielfurfuraal uit die stroop om 'n kleurlose, bestendige produk te lewer.⁶

Insektgif, plantgif, gechlorineerde koolwaterstowwe en fenole in drinkwater kan na aanvaarbare vlakke verminder word deur behandeling met geaktiveerde koolstof. Dit kan met reg beskryf word as 'n breëspektrummiddel wat doeltreffend vir die verwydering van toksiese of bioreaktiewe stowwe aangewend kan word.¹⁴

In die voedselbedryf sluit toepassings van geaktiveerde koolstof suiwing en kleurverwydering gedurende die vervaardiging van vrugtesappe, heuning, stroop, lekkergoed, gaskoeldranke, bier en wyn in.³

Farmaseutiese gebruike vir geaktiveerde koolstof behels die verwydering van pirogene vanuit oplossings wat vir inspuitings gebruik word, die verwydering van kleure en reuke vanuit vitamienes en die suiwing van insulien. Geaktiveerde koolstof (medisinale suiwerheidsgraad) kan per mond aan vergiftigde pasiënte toegedien word.¹⁵

Geaktiveerde koolstof verwyder organiese onsuiverhede tydens elektroplatering.

'n Belangrike toepassing van geaktiveerde koolstof is die suiwing en skeiding van gasse.¹⁶ Reuke word verwyder in lugverkoelingstelsels, en gasmaskers wat geaktiveerde koolstof bevat, beskerm die individu teen die inaseming van toksiese gasse en dampe. Geaktiveerde koolstof word in kernreaktors gebruik om radioaktiewe gasse in die draergas en vanuit die lug in die nooduitlaatstelsel te verwyder. Geïmpregneerde geaktiveerde koolstof in sigaretfilters absorbeer sekere van die skadelike komponente in sigaretrook.

1.2 Bestaande regenereringsmetodes vir uitgeputte geaktiveerde koolstof

Uitgeputte geaktiveerde koolstof verwys na koolstof waarvan die beskikbare oppervlak deur geadsorbeerde komponente beset word. Die uitgeputte geaktiveerde koolstof moet dus “skoongemaak”, geregenereer of gereaktiveer word om weer bruikbaar te kan wees. Die geadsorbeerde molekule moet uit die porieë verwyder word om weer bruikbare geaktiveerde koolstof te lewer. Regenerering of reaktivering is noodsaaklik vir laer bedryfskoste omrede geaktiveerde koolstof 'n duur kommoditeit is om telkens te vervang. Dit sou verder ideaal wees indien die geadsorbeerde komponente herwin kon word. Die moontlikheid van regenerering is een van die hoofredes vir die toename in die gebruik van geaktiveerde koolstof as adsorbens.

Wanneer na die hergebruik van geaktiveerde koolstof verwys word, moet duidelik onderskei word tussen regenerering aan die een kant en reaktivering aan die ander kant. Vlugtige komponente of stowwe met 'n adhesie-entalpie laer as 40 kJ/mol kan maklik vanaf die oppervlak deur desorpsie verwyder word. Nie-vlugtige verbindings, waarvan die adsorpsie met hoë aktiveringsenergie gepaard gaan, sowel as residue wat ontstaan as gevolg van polikondensasie of polimeervorming, word moeilik vanaf die oppervlak verwyder omrede chemiese bindings meestal gebreek moet word. In hierdie geval is reaktivering van die geaktiveerde koolstof noodsaaklik om die oorspronklike adsorpsievermoë te verkry.²

Daar is tans drie regenereringsmetodes wat algemeen gebruik word, naamlik termiese, chemiese en biologiese regenerering. Die onderskeie metodes word in die hieropvolgende paragrawe kortliks nader toegelig.

1.2.1 Termiese regenerering

Termiese regenerering, wat in beginsel 'n reaktiveringsproses is, is die algemeenste of bekendste regenereringsmetode vir geaktiveerde koolstof. Die proses behels dat die geaktiveerde koolstof eers gedroog en daarna aan termiese desorpsie onderwerp word. Laastens word die geaktiveerde koolstof aan oksiderende gasse by hoë temperature

blootgestel.^{17,18} Daar is veral drie parameters wat die sukses van regenerering bepaal, naamlik die temperatuurgradiënt, die tydsduur van regenerering en die graad van uitputting van die geaktiveerde koolstof.

Die regenereringsproses behels die volgende stappe:

- droging by 100 °C om water te verwyder;
- termiese desorpsie by 100 – 260 °C om vlugtige stowwe te verwyder;
- pirolise by 200 – 650 °C van nie-vlugtige organiese adsorbate;
- verbranding van die piroliseresidu by 200 – 650 °C;
- vergassing by 650 – 1100 °C van die piroliseresidu deur chemiese reaksies met stoom, koolstofdiksied en suurstof.

Die laaste stap is die belangrikste, aangesien dit noodsaaklik is om die residu afkomstig vanaf die pirolisestap deur temperatuurbeheer selektief te oksideer. Stof- en gasvloeibeheer is noodsaaklik om koolstofverlies tot 'n minimum te beperk.

Selfs by die hoë temperature wat ter sprake is by die regenereringstappe is dit onmoontlik om al die steurstowwe vanaf die oppervlak te verwyder. 'n Verdere verhoging van die temperatuur lei tot vernietiging van die poriestruktuur. Die mikroporieë wat juis 'n deurslaggewende rol by die adsorpsievermoë van geaktiveerde koolstof speel, word vergroot. Die adsorpsievermoë neem verder af soos die aantal regenereringsiklusse toeneem omdat die komponente op die oppervlak wat nie verwyder of gekarboniseer kan word nie steeds meer word. Nog 'n nadeel van termiese regenerering is dat bruikbare geadsorbeerde komponente vernietig of in die oond gedeponeer word.^{19, 20}

1.2.2 Chemiese regenerering

Chemiese regenerering^{16,21} is gebaseer op die omskakeling van geadsorbeerde komponente na wateroplosbare soute deur die byvoeging van verdunde sure of basisse. Voorbeelde van chemiese regenerering is suur-basiese ekstraksie, nat-oksidasie en chemiese oksidasie.

Suur-basiese ekstraksie behels die adsorpsie van swak organiese sure en basisse uit waterige oplossing. Die proses is pH-afhanklik aangesien die mate van ionisasie daardeur bepaal word en geïoniseerde verbindings swak adsorbeer.

Tydens nat-oksidatie word nat geaktiveerde koolstof onder druk met lug in gekontroleerde hoeveelhede verhit om die adsorbate vanaf die oppervlak te verwyder.

Vir chemiese oksidatie word oksideermiddels soos chloorgas, kaliumpermanganaat en osoon benut om gedeeltelike regenerering van geaktiveerde koolstof te bewerkstellig. Hoewel hierdie metode nie die aktiewe koolstofoppervlak beskadig nie, is daar tog beperkinge. Enkele hiervan is die vereistes ten opsigte van die oplosmiddel (aard, hoeveelheid) en die aantal prosesstappe wat betrokke is by die suksesvolle uitvoering van een regenereringsiklus.

1.2.3 Biologiese regenerering

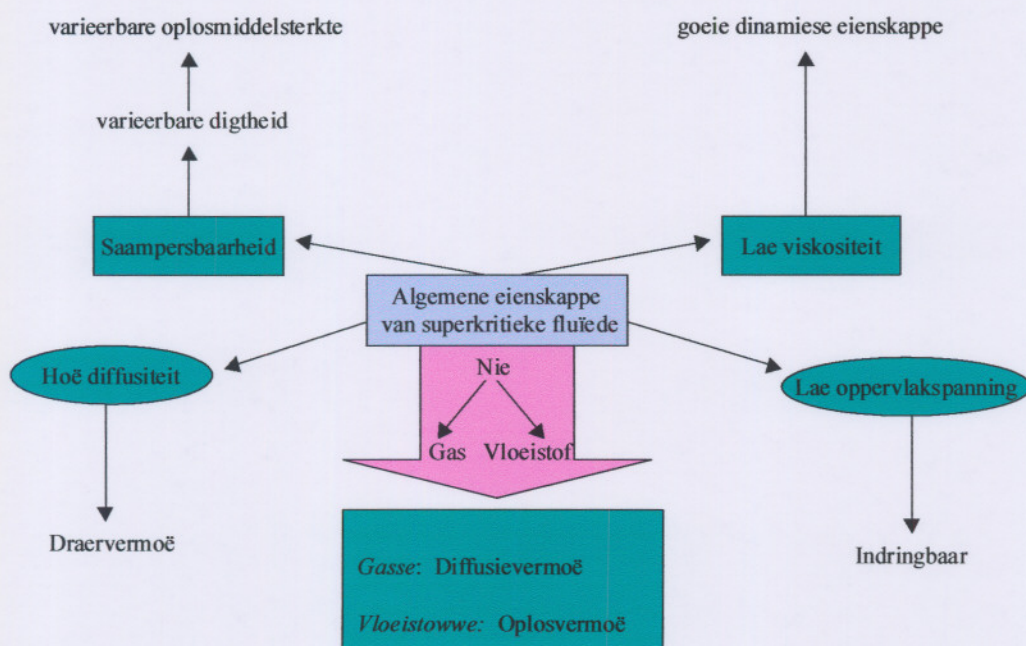
Met hierdie regenereringsmetode¹⁷ word geaktiveerde koolstof waarop biodegradeerbare besoedelstowwe geadsorbeer is, herwin deur van mikroörganismes gebruik te maak. Die herwinning is egter slegs gedeeltelik, en die regenereringsproses is afhanklik van die biodegradeerbaarheid van die geadsorbeerde stowwe.

1.3 Superkritieke fluïedekstraksie as alternatiewe regenereringsmetode

Termiese, chemiese of biologiese regenerering kan nie geaktiveerde koolstof afdoende regeneer nie. Termiese regenerering word meestal toegepas, maar die vereiste hoë temperature beskadig die koolstofoppervlak (Paragraaf 1.2.1). Biologiese en chemiese regenerering beïnvloed nie die koolstofoppervlak nie, maar hierdie metodes kan slegs toegepas word waar adsorbate relatief maklik van die koolstofoppervlak verwyder word. Superkritieke fluïedekstraksie bied die moontlikheid van 'n omgewingsvriendelike, kostedoeltreffende en nie-vernietigende alternatiewe regenereringsproses.

1.3.1 Wat is 'n superkritieke fluïed?

'n **Superkritieke fluïed**^{22, 23} is 'n stof wat by kondisies bokant, maar naby die kritieke punt, as 'n hoogs gekondenseerde gas of 'n hoogs mobiele vloeistof voorkom en oor die fisiese eienskappe van sowel 'n gas as 'n vloeistof beskik. Dit het die viskositeit en diffusie-eienskappe van 'n gas, maar beskik oor die oplosmiddeleienskappe van 'n vloeistof (**Figuur 1.3**).



Figuur 1.3 Algemene eienskappe van superkritieke fluïede

Alhoewel die unieke oplosmiddeleienskappe van superkritieke fluïede alreeds so vroeg as in 1879 vermeld is²⁴, het superkritieke fluïede eers sowat 20 jaar gelede 'n belangrike rol op tegniese en industriële gebied begin speel. Toepassings soos die ekstraksie van kaffeïen uit tee en koffie en die ekstraksie van reuk- en geurmiddels uit speserye en kruie is gerapporteer. In die vroeë tagtigerjare is reeds verskeie groot aanlegte in Europa, die VSA en Japan gevestig.²⁵

Tabel 1.3 verwys na die fisiese eienskappe van enkele superkritieke fluïede.

Tabel 1.3 Fisiese eienskappe van enkele superkritieke fluïede²⁶

Superkritieke fluïed	Kritieke temperatuur (°C)	Kritieke druk (atm)	Dipoolmoment D = debye
CO ₂	31.3	72.9	0
NO ₂	36.5	72.5	0.51
NH ₃	132.5	112.5	1.65
C ₃ H ₈	96.8	43.1	0
Xenon	16.6	58.4	0
CH ₃ OH	240.1	82.0	1.70
Freon	111.8	40.7	0.17
H ₂ O	374.4	224.1	1.80

1.3.2 CO₂ as algemeenste superkritieke fluïed

Die belangstelling in superkritieke koolstofdioksied (*sc*-CO₂) as oplosmiddel het in die afgelope jare aansienlik toegeneem. Dit is verstaanbaar, aangesien dit verskeie voordele inhou²⁷⁻²⁹ waaronder

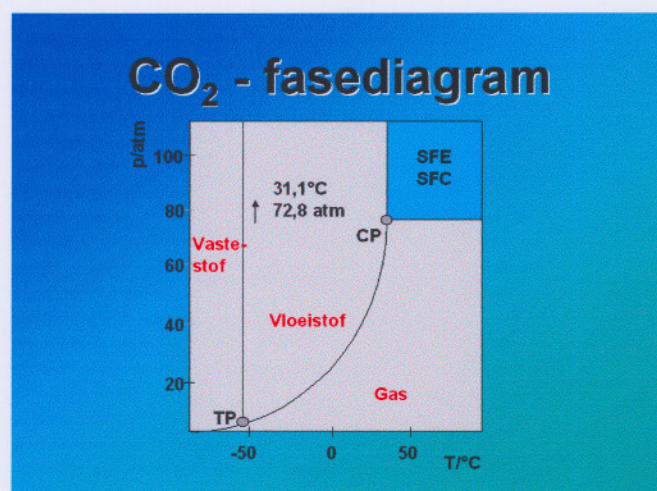
- matige kritieke konstantes ($p_c = 73.0 \text{ atm}$, $T_c = 31.2 \text{ °C}$);
- bekostigbaarheid;
- nie-vlambaar;
- lae viskositeit;
- hoë diffusievermoë;
- eenvoudig om te hanteer;
- nie-korrosief;
- omgewingsaanpasbaar;
- nie-toksies in lae konsentrasies.

Tabel 1.4 toon 'n vergelyking van die eienskappe van *sc*-CO₂ met die eienskappe van gewone gasse en vloeistowwe:

Tabel 1.4 Vergelyking tussen eienskappe van *sc*-CO₂, gasse en vloeistowwe³⁰

	Digtheid (g/cm ³)	Viskositeit (g/cm s)	Diffusiekoëffisiënt (cm ² /s)
Gasse	$(0.1 - 2) \times 10^{-3}$	$(1 - 3) \times 10^{-4}$	0.1 – 0.4
<i>sc</i> -CO ₂	0.47	3×10^{-4}	7×10^{-4}
Vloeistowwe	0.6 – 1.6	$(0.2 - 3) \times 10^{-2}$	$(0.2 - 2) \times 10^{-5}$

As die druk van 'n gas bokant die kritieke punt verhoog word (kyk fase-diagram van CO₂ in **Figuur 1.4**), verkry die gas toenemend die oplosmiddelsterkte van 'n vloeistof. Naby die kritieke punt neem die digtheid van die gas vinnig toe met 'n toename in druk.



Figuur 1.4 Fase-diagram van koolstofstofdoksied

In hierdie gebied is die oplosbaarheid van verbindingsse verskeie ordes groter as wat volgens die klassieke termodinamika van ideale gasse voorspel word. Oplosmiddelsterkte kan geoptimaliseer word deur geringe veranderinge in druk en/of temperatuur (en gevolglik digtheid) te bewerkstellig.

Polêre stowwe is egter swak oplosbaar in *sc*-CO₂. Die probleem word in 'n mate omseil deur klein hoeveelhede van 'n polêre ko-oplosmiddel of modifiseerder soos metanol, etanol of

isopropielalkohol by die nie-polêre $sc\text{-CO}_2$ te voeg. Sodoende word die oplosbaarheid verhoog en die bruikbaarheid van $sc\text{-CO}_2$ as ekstraheermiddel verbeter.

1.3.3 Toepassings van superkritieke tegnologie

Verskeie ekstraksies met superkritieke fluïede, veral $sc\text{-CO}_2$, is al suksesvol op laboratorium- sowel as loodsaanleg skaal uitgevoer.^{31,32} Die ekstraksies hou voordele in soos beskryf in **Paragraaf 1.3.2**, en skakel terselfdertyd nadele soos hoë koste, groot energievereistes, meganiese slytasie, ontwikkeling van korrosiewe gasse, vernietiging van bruikbare komponente, omgewingsbesoedeling en gevaarlike oplosmiddels uit.

SFE is reeds suksesvol toegepas in prosesse soos

1. ontoedeling van materiale, mediese toerusting, elektromeganiese mikrostelsels en rekenaaronderdele;
2. polimerisasie-, hidrogenasie-, nitrerings- en alkileringsreaksies ten einde hoë reaksietempo's en geredelike skeiding te bewerkstellig;
3. kleuring op 'n omgewingsvriendelike wyse en met verlaagde energieverbruik en herwinning van ongebruikte kleurstofpigmente;
4. deeltjievorming (m.b.v. RESS = rapid expansion of supercritical solution, en SAS = supercritical antisolvent³³) om hoë-impak HDX- en RDX-poeiers vir gebruik deur die weermag te vervaardig.

Die tegnologie is reeds plaaslik en internasionaal vir die regenerering van waardevolle hulpbronne op die proef gestel. Die navorsingsgroep wat binne die Sentrum vir Skeidingswetenskap en Tegnologie (SST) aan die Noordwes-Universiteit (Potchefstroom-kampus) op die gebied van superkritieke tegnologie navorsing doen, het ook enkele bydraes op dié gebied gelewer.^{1, 34}

Die eerste ondersoek (1998) is op laboratorium uitgeputte monsters uitgevoer. Die uitputting is met hoë konsentrasie steurstowwe (TOC = total organic carbon) oor 'n relatief kort blootstellingstydperk bewerkstellig. Die steurstowwe kon met $sc\text{-CO}_2$ so suksesvol verwyder

word dat meer as 90 % van die oorspronklike adsorpsievermoë van die geaktiveerde koolstof herwin kon word. Die studie is opgevolg (1999) deur sc-CO₂ regenerering van monsters van geaktiveerde koolstof wat in 3 verskillende watersuiweringsaanlegte in Suider-Afrika, nl. Windhoek Stadsraad (Namibië), Rand Water (Vereeniging) en Umgeni Water (Durban) uitgeput is. Die situasie was heeltemal verskillend in die drie gevalle en het sodoende tot die inwin van waardevolle inligting gelei:

Die monsters afkomstig van Umgeni Water was nie voorheen aan enige regenerering onderworpe nie en is oor 'n tydperk van 18 maande onder “real-world” toestande uitgeput. Die herwinning van aktiewe oppervlak was egter tot 'n minimale 2 – 5 % beperk as gevolg van die veroudering van die geadsorbeerde steurstowwe, die fluktuierende omgewings-toestande waaraan die koolstof onderworpe was en die groei van mikroörganismes op die koolstofoppervlak.

Die koolstofmonsters wat vanaf Rand Water verkry is, is vir slegs 100 uur in 'n filterbed gebruik om hoë konsentrasies steurstowwe oor 'n relatief kort periode uit die voerstroom te verwyder. Die koolstof is ook nie voorheen aan regenerering blootgestel nie. Hierdie monsters kon net soos die laboratorium uitgeputte monsters suksesvol met sc-CO₂ geregenereer word.

Die monsters vanaf Windhoek was, anders as die ander monsters, voorheen aan termiese reaktivering blootgestel. Die gereaktiveerde koolstof word in die reël in 'n 1:1-verhouding met ongebruikte koolstof gemeng. In hierdie geval het regenerering met sc-CO₂ tot massaverliese van meer as 20 % gelei sonder dat aktiewe adsorpsie-oppervlak herwin is. Die massaverlies het verband gehou met die suksesvolle verwydering van opeenvolgende adsorbaatlafte wat tydens termiese behandeling op die oppervlak van die koolstof vasgebrand is.

Die grootste teleurstelling met die voorafgaande ondersoeke was die onvermoë om industriële koolstofmonsters wat reeds voorheen termies gereaktiveer is, suksesvol met sc-CO₂ te ontsoedel. Daar was tot met hierdie studie nie 'n verklaring hiervoor nie, deels omdat die regenereringsmeganisme met sc-CO₂ nog onbekend was. Die ontsoedeling met sc-CO₂ stel

ten opsigte van monsters uit die praktyk onrealistiese voorwaardes, nl. dat die tydperk van blootstelling beperk moet wees om veroudering te voorkom, en dat geen vroeëre termiese behandeling plaasgevind het wat steurstowwe op die oppervlak kon vasbrand nie. Albei die voorwaardes is moeilik om na te kom, aangesien

- (1) onsuiverhede in water in relatief lae konsentrasies voorkom en dus oor lang tydperke die geaktiveerde koolstof volledig uitput;
- (2) termies gereaktiveerde koolstof dikwels met ongebruikte koolstof vermeng word om koste te bespaar en monsters dus altyd 'n hoeveelheid gereaktiveerde materiaal bevat;
- (3) biologiese groei op die koolstofoppervlak en veroudering van steurstowwe tydens maandelange blootstelling aan omgewingsfaktore nie uitgeskakel kan word nie.

1.4 Doel van hierdie studie

Die doel van hierdie studie het uit die teleurstellings en tekortkominge van vorige ondersoeke voortgevloei en ingehou dat bevredigende verklarings gevind word waarom

- geaktiveerde koolstof wat voorheen termies gereaktiveer is nie met $sc\text{-CO}_2$ geregeneer kan word nie;
- adsorpsiekapasiteit ná regenerering met $sc\text{-CO}_2$ nie herwin word nie terwyl dit uit massaverliese blyk dat materiaal wel vanaf die oppervlak van uitgeputte geaktiveerde koolstof verwyder word;
- $sc\text{-CO}_2$ regenerering meganismes nie in staat is om uitgeputte geaktiveerde koolstof in dieselfde mate as termiese reaktivering te regeneer nie.

Die strategie vir die verwesenliking van hierdie doelwitte was om met oppervlakchemiese metodes, waaronder titrimetriese metodes (jodium- en karamelgetal), spektrografiese tegnieke (skandeerelektronmikroskopie) en adsorpsiemetodes (BET-analise en kwikporosimetrie) die verlangde verklarings te vind wat die kernvrae hierbo sinvol beantwoord.

Benewens hierdie spesifieke doelwitte is met die ondersoek gepoog om 'n bydrae tot die volgende aktuele aspekte te lewer:

1. Die gebruik van superkritieke tegnologie kan moontlik 'n werkbare alternatief vir die regenerering van hulpbronne bied. Dit is vir die chemiese vervaardigingsbedryf belangrik aangesien hulpbronne dikwels skaars of duur kommoditeite is.
2. Die belangrikheid van “skoon” tegnologie ten einde “groen” of volhoubare chemie moontlik te maak, word toenemend beklemtoon.^{35, 36} Die voordeel van *sc*-CO₂ is dat dit 'n omgewingsvriendelike oplosmiddel is wat nie besoedelingsgehare inhou nie en oplosmiddelvrye ekstrakte/monsters lewer. Dit skakel die verwydering van oplosmiddelreste uit of vergemaklik die opruiming ná afloop van omgewingsonvriendelike regenereringsprosesse soos reaktivering met oorverhitte stoom.
3. Laastens bied die ondersoek 'n verdere illustrasie van die talryke toepassingsmoontlikhede van superkritieke tegnologie en kan dit meehelp om die nywerheid te oortuig om dié tegnologie aan te wend ten spyte van die negatiewe persepsies wat dikwels bestaan oor die ekstreme kondisies wat daarvoor vereis word.

Literatuurverwysings Hoofstuk 1

1. Zölfl, C., Supercritical fluid regeneration of exhausted granular activated carbon: potential application to water purification, Diplomarbeit: Potchefstroom, 1999.
2. Kienle, H.V.; Baeder, E., Aktivkohle und ihre industrielle Anwendung, Ferdinand Enke Verlag: Stuttgart, 1980.
3. Hassler, J.W., Purification with activated carbon: industrial, commercial, environmental, 3rd ed., Chemical Publishing Company, 1974.
4. Faust, S.D.; Aly, O.M., Chemistry of water treatment, Butterworth: Boston, 1983.
5. Lowry, H.H., red., Chemistry of coal utilisation, second supplementary volume, Wiley: New York, 1981.
6. Soffel, R.W., Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology Vol. 4, Wiley-Interscience: New York, 1978.
7. Physical Chemistry, Oxford University Press, New York, 1998, Chapter 28, p. 849-871: Processes at Solid Surfaces.
8. Young, D.M.; Crowell, A.D., Physical Adsorption of Gases, Butterworth: London, 1962.
9. Steiner, R., Vorlesungsskript Thermische Trennverfahren, Universität Erlangen-Nürnberg, 1996.
10. Welman, B., Bereiding van geaktiveerde koolstof uit steenkool, M.Sc.-verhandeling: Potchefstroom, 1990.
11. Smisek, M.; Cerny, S., Active carbon: manufacture, properties and applications, Elsevier: New York, 1970.
12. Bansal, R.C.; Donnet, J.B.; Stoekdi, H.F., Active Carbon, Marcel Dekker: New York, 1988.
13. Molina-Sabio, M.; González, M.T.; Rodríguez-Reinoso, F.; Sepúlveda-Escribano, A.; Carbon, 1996, 34, 505.
14. Chem. Eng., New York, 77, 32 (Sept. 7, 1970).
15. U.S. Pat. 3, 917, 821 (Nov. 4, 1975), M. Manes.
16. Grayson, M.; Eckroth, D.; Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd Edition, John Wiley & Son, Canada, 1978, Vol. 4, 561-566.
17. Loven, A.W., Chem. Eng. Prog., 1973, 69, 56.

18. Chihara, K.; Smith, J.M.; Suzuki, M., *AIChE Journal*, 1981, 27, 213.
19. Juhola, A.J., *Regeneration of Activated Carbon*, Water Research Conference at the University of Reading, 1973.
20. Liu, P.K.T.; Feltch, S.M.; Wagner, N.J., *Thermal Regeneration of Activated Carbon: Desorption Behaviour of Selected Organic Compounds and Impacts on Pore Size Distribution*, AIChE Spring National Meeting, New Orleans, 1986.
21. *Chemical Week*, 1976, 118, 44.
22. Kiran, E.; Levelt Sengers, J.M.H., *Supercritical Fluids – Fundamentals for Application*, Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, 1994.
23. Brunner, G.; Perrut, M. (Chairman); *Proceedings of the 3rd International Symposium on Supercritical Fluids*, Strasbourg (France), 17 – 19 October 1994, 3 volumes.
24. Hannay, J.B.; Hogarth, J., *Proc. Roy. Soc., London*, 29, 324 – 326, 1979.
25. [http://www. Phaseex4scf.com/scf.htm](http://www.Phaseex4scf.com/scf.htm).
26. Via, J.; Taylor, Larry, T., *Solving process problems with supercritical fluid extraction*, *Chemtech*, November, 1993, p. 42.
27. Bott, T.R. *Chem. Ind.: London*, 1982, p. 394.
28. Brogle, H., *Chem. Ind.: London*, 1982, p. 388.
29. McNally: *Journal of AOAC International* Vol. 79, No. 2, 1996.
30. Laque de Castro, M.D.; Valcárcel, M.; Tena, M.T., *Analytical Supercritical Fluid Extraction*, Springer-Verlag; Germany, 1994.
31. Dean, J.R., *Applications of supercritical fluids in industrial analysis* (edited), Chapman and Hall: London, 1993.
32. [www. chemical processing.com.](http://www.chemicalprocessing.com), March 1999.
33. Reverchon, E., Porta, G.B.; *Supercritical fluid assisted micronization techniques. Low-impact routes for particle production*, *Pure Appl. Chem.*, Vol. 73, No. 8, p. 1293-1297, 2001.
34. Steenkamp, C.J.H., *Die regenerering van nywerheidsbenutte geaktiveerde koolstof met superkritieke koostofdioksied*, M.Sc-Verhandeling: Potchefstroom, 1998.
35. Ziegler, K.J., Holmes, J.D.; *Supercritical Fluids: Green Solvents for the Future*, 12th Iris Environmental Researchers Colloquium, 2002.

36. ICS/UNIDO Workshop on *Cleaner Technologies for Sustainable Chemistry*, Cape Town, 9-11 December 2002.

HOOFSTUK 2

Materiale, metodologie en protokol – tegnies-teoretiese besonderhede

Die klem val in hierdie hoofstuk op die tegnies-teoretiese besonderhede van die eksperimentele ondersoek.

2.1 Koolstofmonsters

Die monsters uitgeputte koolstof wat in hierdie studie gebruik is, is van 'n plaaslike suikerraffinadery ontvang. Die spesifikasies van die betrokke tipe geaktiveerde koolstof (F300) en die regenereringstatus (onbenut, uitgeput, voorheen termies gereaktiveerd) van die geselekteerde monsters word in die volgende hoofstuk gegee. Die sc-CO₂ regenerering van hierdie monsters is in 'n vergelykende studie ondersoek en op identiese wyse met elk van die gekose opervlakchemiese metodes geanaliseer soos mettertyd in hierdie hoofstuk verduidelik word.

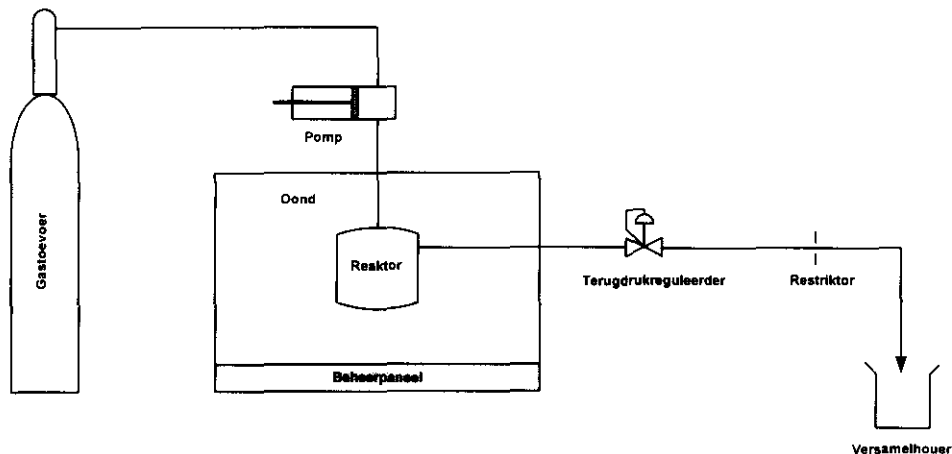
2.2 sc-CO₂-ekstraksie

Die teoretiese beginsels wat die superkritieke fase en die aanwending van superkritieke fluïede vir die ekstraksie van stowwe vanaf gegewe matryse onderlê, is reeds in 'n vorige hoofstuk (**Paragraaf 1.3**) bespreek en word daarom nie hier herhaal nie.

Die laboratoriumskaal superkritieke-fluïed-ekstraktor wat in hierdie ondersoek vir die regenerering van uitgeputte koolstofmonsters gebruik is en stappe in die uitvoering van 'n tipiese regenereringslopie met so 'n apparaat word in die hieropvolgende paragrafe kortliks beskryf.

2.2.1 Ekstraktor

'n Tipiese superkritieke-fluïed-ekstraktor (**Figuur 2.1**) bestaan uit die volgende komponente^{1,2}: 'n gastoevoersilinder, 'n pomp, 'n beheerpaneel (waar kondisies ingesleutel word), 'n temperatuurbeheerde kompartement (oond) met 'n reaktor (monsterhouer), 'n ontspanklep ("restriktor") en 'n versamelhouer.



Figuur 2.1 Tipiese superkritieke-fluïed-ekstraktor

Die monster word in die ekstraksiehouer geplaas en die temperatuur en druk op 'n geïntegreerde mikroprosesseerder of 'n toegewyde werkstasie ingesleutel. Dan word 'n statiese- en/of dinamiese ekstraksielopie uitgevoer. Ná afloop van die ekstraksie word laboratoriumkondisies herstel sodat die fluïed na die gasfase terugkeer en die geëkstraheerde stof gepresipiteer of op 'n geskikte materiaal geadsorbeer word. Die beste resultate word behaal wanneer matige vloeitempo's gebruik word en die houer waarin die geëkstraheerde stof opgevang word, geseël is en by 'n lae druk gehou word.¹

Tydens hierdie ondersoek is steurstowwe soos langkettingkleurstowwe afkomstig van 'n suikerraffinadery vanaf die oppervlak van uitgeputte geaktiveerde koolstof geëkstraheer. Die klem het in hierdie studie geval op die hoeveelheid steurstof wat vanaf die oppervlak verwyder is en die mate waarin reaktiewe oppervlak daardeur herwin kon word eerder as om

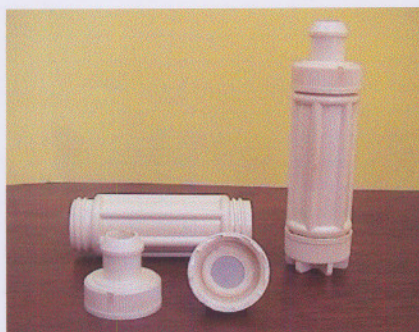
die steurstowwe te identifiseer of kwantitatief te analiseer. Die ekstraksies is op 'n Isco SFX220TM superkritieke-fluïed-ekstraktor (**Figuur 2.2**) uitgevoer.



Figuur 2.2 Isco SFX 220TM superkritieke-fluïed-ekstraktor

2.2.2 Ekstraksieprosedure

Ongeveer 2.5 - 3.0 g monsters van die uitgeputte geaktiveerde koolstof is presies afgemeet in 'n wegdoenbare ekstraksiehouer (**Figuur 2.3**) en met 2 % metanol as modifiseerder benat. Die verskillende monsters is by twee stelling kondisies geëkstraheer: $T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 265\text{ atm}$, $\phi = 1\text{ mL/min}$, modifiseerder = 2 % metanol; $T = 95\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 450\text{ atm}$, $\phi = 2\text{ mL/min}$, modifiseerder = 2 % metanol. Ná 'n ekstraksieloope is die monster toegelaat om tot by kamertemperatuur af te koel voordat die massa bepaal is. Die massaverlies (g en %) is dan genoteer. Die verwydering van steurstowwe met sc-CO₂ vanaf die koolstofoppervlak is sodoende grawimetries gemonitor.



Figuur 2.3 Wegdoenbare ekstraksiehouer

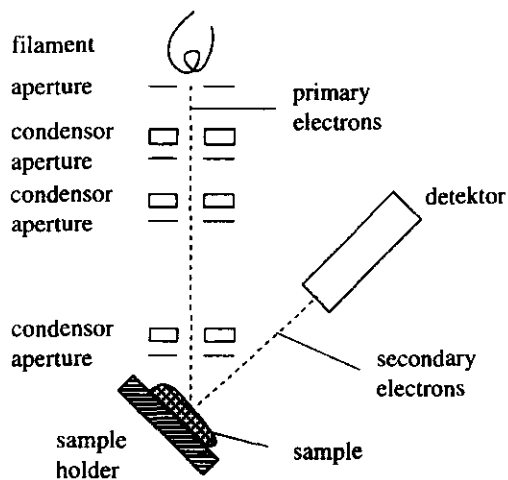
2.3 Analiseprotokol

Die geskikste metode om die mate van regenerering van die geaktiveerde koolstof te monitor is om die adsorpsieoppervlakte voor en na behandeling met sc-CO₂ te vergelyk. Die tegnieke wat beskryf word in **Paragrafe 2.3.1** tot **2.3.5** is gebruik om die oppervlakte wat herwin is te bepaal.

2.3.1 Skandeerelektronmikroskopie (SEM)

Skandeerelektronmikroskopie (SEM) is 'n tegniek wat gebruik word om oppervlaktes te karakteriseer. Dit verskaf inligting oor die morfologie en topografie van poreuse strukture soos geaktiveerde koolstof. SEM gee 'n goeie geheelbeeld van die struktuur van 'n molekule: die poriegrootte, porieverspreiding, geometrie van die porieë en oppervlakporositeit kan met behulp daarvan waargeneem word³. SEM is dikwels die eerste opsie wanneer 'n oppervlakstudie van 'n vaste stof uitgevoer word.

Die resolusielimiet van 'n eenvoudige elektronmikroskoop is ongeveer 10 nm (0.01 µm). Resolusie van ongeveer 5 nm (0.005 µm) is met 'n meer gesofistikeerde mikroskoop haalbaar.



Figuur 2.4 Beginsel waarop SEM berus

Die beginsel waarop SEM berus word in **Figuur 2.4** geïllustreer³. 'n Dun straal elektrone met 'n kinetiese energie van 1 – 25 kV word op die monster gerig. Die invallende elektrone is primêre (hoë-energie) entiteite en skandeer heen en weer oor die metaalbedekte monsteroppervlak. Die gereflekteerde elektrone is sekondêre (lae-energie) entiteite wat verantwoordelik is vir dit wat op die skerm waargeneem word. Die sekondêre elektrone word versamel deur 'n sintillasiekristal wat elke elektronimpak in 'n ligflits omskakel. Elke ligflits word versterk deur 'n fotovermenigvuldiger en gebruik om 'n beeld van die monsteroppervlak op 'n fluoressente skerm te verkry⁴. Wanneer 'n monster in die elektronstraal geplaas word, kan dit gebrand of beskadig word afhangende van die tipe monster en die potensiaal wat aangelê word. Dit kan voorkom word deur die monster met 'n geleidende laag te bedek.

'n Philips XL 30 skandeerelektronmikroskoop (15 kV) is gebruik vir die visuele karakterisering van die oppervlak van die koolstofmonsters. Die SEM-mikrogramme is met 'n resolusie van 141 geregistreer. Die korrelrige koolstofmonsters is op aluminium-knopies gemonteer. Aangesien geaktiveerde koolstof nie-geleidend van aard is, is die monsters met 'n geleidende laag goud-palladium oordek⁵.

2.3.2 Jodiumgetal

Jodium is 'n stof wat maklik op die oppervlak van geaktiveerde koolstof geadsorbeer word. Die jodiumgetal gee daarom inligting oor die beskikbare aktiewe oppervlak van geaktiveerde koolstof. Dit word gedefinieer as milligram jodium geadsorbeer per gram geaktiveerde koolstof. Die bepaling van die jodiumgetal is gebaseer op 'n driepunt-adsorpsie-isoterm en kan vir gepoeierde of korrelrige geaktiveerde koolstof gebruik word⁶.

By die bepaling van die jodiumgetal moet enkele aspekte in gedagte gehou word. Die jodiumgetal is slegs 'n relatiewe aanwyser van die porositeit van geaktiveerde koolstof. Dit lewer nie noodwendig uitspraak oor die vermoë van die koolstof om ander stowwe te adsorbeer nie. Die jodiumgetal kan gebruik word om die oppervlakte van verskillende tipe geaktiveerde koolstof by benadering te bepaal, maar die verband tussen oppervlakarea en jodiumgetal kan nie veralgemeen word nie. Dit varieer met die oorspronklike materiaal waaruit die koolstof ontstaan het, die vervaardigingskondisies en die mikroporieverspreiding. Die teenwoordigheid van geadsorbeerde vlugtige stowwe, swawel en stowwe wat waterrekstraheerbaar is, kan die jodiumgetal beïnvloed.

Die volgende reagentiese word vir 'n standaard jodiumgetalbepaling benodig:

5 % m/m soutsuuroplossing

0.100 N natriumtiosulfaatoplossing

0.100 N jodiumoplossing

Styseloplossing

Die geaktiveerde koolstof is fyn gemaal sodat 95 % of meer van die monster 'n deeltjiegrootte van 44 μm of minder beslaan het. Dit is oornag by 110 °C gedroog. Die gedroogde koolstof is tot kamertemperatuur in 'n desikkator afgekoel. Vir elke jodiumgetalbepaling is drie monsters met verskillende massas gebruik. Die massas van die drie koolstofmonsters is bereken deur van die vergelyking⁶

$$M = [A - (DF) (C) (126.93) (50)] / E$$

gebruik te maak. Hierin is

M = massa koolstof (g)

A = $N_2 \times 12693.0$

DF = verdunningsfaktor

C = filtraatnormaliteit

E = geskatte jodiumgetalwaarde

Vir die doel van die berekening word die drie waardes van C gewoonlik as 0.01, 0.02 en 0.03 N gekies.

Nadat die drie massas bereken is, is die drie monsters tot die naaste milligram afgemeet en na 'n skoon, droë 250 mL Erlenmeyerfles met 'n glasprop oorgedra. 'n Hoeveelheid 5 mL van die HCl oplossing is in elke fles gepipetteer en die inhoud versigtig geroer totdat al die koolstof benat is. Die inhoud van elke fles is op 'n warmplaat tot kookpunt verhit. Die mengsel is toegelaat om vir sowat 30 s te kook ten einde enige swawel te verwyder wat 'n invloed op die jodiumbepaling kon hê. Ná afkoeling tot kamertemperatuur is 50 mL van die 0.1 N jodiumoplossing in elke fles gepipetteer, die proppe opgeplaas en die inhoud deeglik vir 30 s geskud. Elke oplossing is dan dadelik deur 'n Whatman No. 2V filtreerpapier gefiltreer. Die eerste 10 tot 15 mL van die filtraat is telkens gebruik om die pipet te spoel voordat daarmee weggedoen is. 'n Hoeveelheid 25 mL van die filtraat is in 'n skoon 250 mL Erlenmeyerfles gepipetteer en met die gestandaardiseerde 0.100 N natriumtiosulfaatoplossing getitreer totdat die oplossing van donkerbruin na dofgeel verander het. Dan is 1 mL styseloplossing as indikator bygevoeg en die oplossing verder getitreer totdat dit kleurloos geword het. Die volume natriumtiosulfaat is genoteer.

Voordat die jodiumgetal bepaal kon word, moes die akkuraatheid van die filtraatnormaliteit (C) eers volgens

$$C = (N_1 \times S) / F$$

bereken word⁶, waar

$$N_1 = 0.100 \text{ N}$$

$$S = \text{volume natriumtiosulfaat (mL)}$$

$$F = \text{volume filtraat (mL)}$$

Indien die filtraatnormaliteit C nie binne die grens van 0.008 - 0.040 N geval het nie, moes die prosedure herhaal word met nuut berekende massas vir die drie koolstofmonsters.

Die hoeveelheid jodium wat per gram geaktiveerde koolstof verwyder is, is nou vir elk van die drie monsters met behulp van die vergelyking⁷

$$X/M = [A - (DF) (B) (S)] / M$$

bepaal, waar

$$X/M = \text{jodium geadsorbeer / gram koolstof (mg/g)}$$

$$B = (N_1) (126.93)$$

$$S = \text{volume natriumtiosulfaat (mL)}$$

$$M = \text{massa geaktiveerde koolstof (g)}$$

Die drie berekende waardes is vervolgens gestip teen die filtraatnormaliteit C, wat onderskeidelik 0.01, 0.02 en 0.03 N is, om sodoende 'n adsorpsie-isoterm deur middel van 'n lineêre regressielyn daar te stel. Indien die regressiekoëffisiënt groter is as 0.995 kan die jodiumgetal (y-waarde), wat in wese die BET-oppervlakte voorstel, bereken word vanuit die vergelyking waarop die regressielyn gebaseer is deur 'n normaliteit van 0.02 as die x-waarde te gebruik. Indien die regressiekoëffisiënt, net soos die filtraatnormaliteit, nie aan bepaalde vereistes voldoen nie, moet die bepaling herhaal word met nuut berekende massawaardes vir die koolstof.

2.3.3 Karamelgetal

Die karamelgetal kan gedefinieer word as die ewewigskonsentrasie karamel geadsorbeer by standaard kondisies.⁸ Dit word bepaal deur 'n enkele meting waarin 'n vergelyking getref word met die kleur van 'n standaard karameloplossing. Hierdie analisemetode kan gebruik word om die totale kleurverwyderingsvermoë van verskillende geaktiveerde koolstofmonsters te bepaal. Die karamelgetal is 'n aanduiding van die adsorpsie van kleurmolekule in die mesoporieë van geaktiveerde koolstof.

Die karamelgetal is 'n alternatief vir die nie-spesifieke molassegetal. Die deursnee van molassemolekule varieer van 65 Å tot 180 Å teenoor dié van 'n karamelmolekuul wat 'n vaste waarde van 105 Å het.⁹ Dit korreleer goed met die molassegetal van die meeste vervaardigers sowel as met die standaard ICUMSA-indeks vir suikers.¹⁰

Vir 'n karamelgetalbepaling moet 'n standaard dichromaatoplossing (wat 'n internasionale kleurstandaard en visuele hulpmiddel vir die bereiding van 'n karamelvoorraadoplossing is) sowel as 'n karamelvoorraadoplossing en karameltoetsoplossing voorberei word.

Die dichromaatoplossing word berei deur 0.310 g droë kaliumdichromaat noukeurig af te meet en met gedistilleerde water tot 1 000 mL in 'n volumetriese fles aan te vul. Hierdie standaard kleuroplossing moet 'n absorbansielesing van 0.507 by 420 nm op 'n spektrofotometer gee indien die verdunning korrek is.

Die karamelvoorraadoplossing word soos volg berei: 'n hoeveelheid 0.500 g CQ 48 0000 standaard karameloplossing (wat gestandaardiseer en verpak is deur ChemQuest)¹¹ word afgemeeet en tot 1 000 mL met gedistilleerde water verdun. Die mengsel word vir ten minste twee uur laat staan om goeie vermenging te verseker. Verdunnings van hierdie voorraadoplossing word met gedistilleerde water in die verhoudings 75 : 25, 50 : 50 en 25 : 75 in 100 mL uitgevoer. Die spektrofotometer word op 'n golflengte van 420 nm ingestel en, net soos by die dichromaatoplossing, word die absorbansielesing van elke verdunning geregistreer. 'n Grafiek van absorbansie teen konsentrasie word gestip en die verdunning van

die karameloplossing bereken wat dieselfde absorbansielesing (0.507) as die dichromaatoplossing gee. So 'n verdunning word dan berei as 'n karmeltoetsoplossing wat vir karamelgetal bepaling gebruik kan word.

'n Monster geaktiveerde koolstof is fyngehaal totdat alle deeltjies kleiner as 150 µm was en oornag by 110 °C gedroog. Die monster is in 'n desikkator afgekoel. Twee monsters van 50 mg elk is in 'n 100 mL Erlenmeyerfles afgemete en 100 mL gedistilleerde water by die een monster (blankobepaling) en 100 mL karmeltoetsoplossing by die ander monster gevoeg. Beide oplossings is vir 30 min met 'n magnetiese roerder teen 'n matige spoed geroer en daarna met 'n Whatman No. 2 filtreerpapier gefiltreer. Die eerste 20 mL van die filtraat is weggegooi en die absorbansie van die oorblywende filtraat is gemeet deur van gedistilleerde water as 'n standaard gebruik te maak.

Die karamelgetal of CA % (percentage caramel adsorbed) is soos volg bereken:

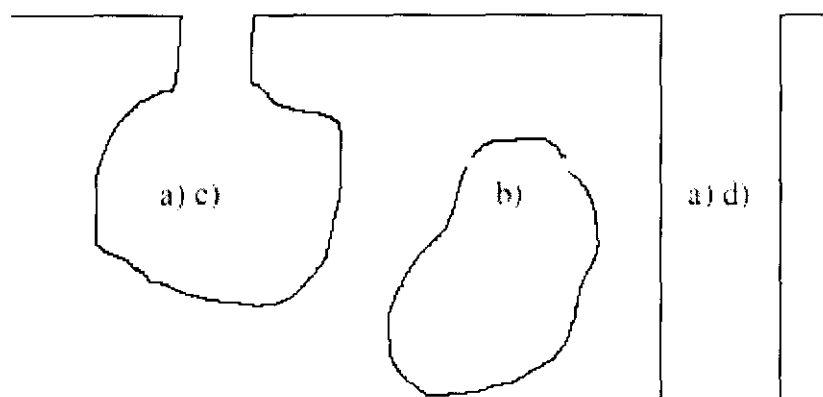
$$\left[1 - \left\{ \frac{\text{monsterabsorbansie}}{\text{karmeltoetsoplossingabsorbansie} - \text{blankoabsorbansie}} \right\} \right] \times 100 \times \left(\frac{50}{\text{massa van monster, mg}} \right)$$

Indien geaktiveerde koolstof met 'n lae verkleuringsvermoë getoets word, moet 'n groter massa van die monster (tot soveel as 150 mg in sekere gevalle) afgemete word. Dieselfde formule word gebruik vir die berekening van die karamelgetal, maar aangesien daar aan die ewewigskondisies verander is, moet 'n isoterm gestip word vir beide die ongebruikte en gebruikte koolstof en die kurwes vergelyk word.

2.3.4 BET-analise

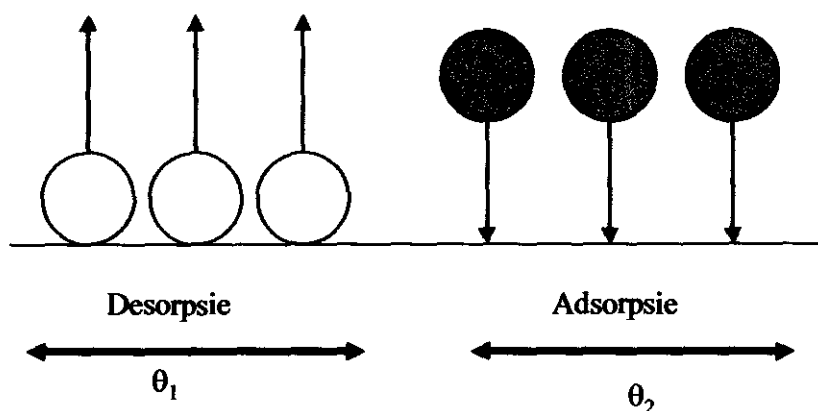
'n Alternatiewe, relatief eenvoudige metode vir oppervlakanalise is om geaktiveerde koolstof heeltemal uit te put met 'n stof wat maklik op die koolstofoppervlak adsorbeer. Die hoeveelheid stof wat geadsorbeer is, word dan gemeet, en daaruit word die beskikbare oppervlakarea bereken. Die meeste vaste stowwe met 'n groot oppervlakarea, soos geaktiveerde koolstof, is in 'n mindere of meerdere mate poreus. Volgens **Figuur 2.5** is (a) 'n

oop porie 'n opening of kanaal wat uitmond op die oppervlak van 'n deeltjie, terwyl (b) 'n geslote porie 'n ruimte is wat binne-in die stof geleë is. Die terme (c) inkbottelporie en (d) silindriese oopeindeporie verwys na variasies of alternatiewe van oop en geslote porieë. Die oop en geslote porieë word die intradeeltjieporositeit van die stof genoem.¹²



Figuur 2.5 Porietipes *a)* oop porie *b)* geslote porie *c)* inkbottelporie en *d)* silindriese oopeindeporie

Die adsorpsie van 'n gas deur 'n vaste stof kan gevolglik bruikbare inligting oor sowel die oppervlakarea as die poriestruktuur van die vaste stof verskaf. Die kinetika van adsorpsie is oorspronklik deur Langmuir beskryf. Volgens hom bied die oppervlak van 'n vaste stof verskeie adsorpsiepunte (adsorption sites) wat op die oppervlak voorkom. 'n Toestand van dinamiese ewewig word bereik wanneer die tempo waarmee deeltjies op die oppervlak van die vaste stof vasheg gelyk is aan die tempo waarmee geadsorbeerde deeltjies die besette adsorpsiepunte verlaat (**Figuur 2.6**).¹³



Figuur 2.6 Die kinetika van adsorpsie volgens Langmuir

Die Langmuir-teorie is waarskynlik meer toepaslik vir situasies waar chemisorpsie in plaas van fisisorpsie plaasvind. Die rede hiervoor is dat volgens die Langmuir-teorie aangeneem word dat gasse slegs as 'n monolaag op die oppervlak van 'n vaste stof adsorbeer. In die praktyk is slegs enkele gasse vir BET-analise geskik. Die algemeenste gas is stikstof met 'n kookpunt van 77 K. Die BET-teorie is 'n veralgemening van die Langmuir-teorie waarin die idee van multilaag-adsorpsie ingesluit word. Die fundamentele aanname van hierdie teorie is dat die kragte wat tydens die kondensasie van gasse 'n rol speel ook verantwoordelik is vir die bindingsenergie wat betrokke is by die multilaag-adsorpsie van deeltjies.

BET-analise berus op die aantal stikstofmolekule wat geadsorbeer word op die geaktiveerde koolstofoppervlak met die voorwaarde dat monomolekulêre adsorpsie plaasvind en dat die oppervlakte wat deur een stikstofmolekukuul beset word, bekend is. Die oppervlakarea kan dan bepaal word deur van die BET-isoterm¹⁴

$$p / n^a(p^0 - p) = 12 / n_m^a C + (C - 1)p / n_m^a C p^0$$

gebruik te maak, waar

n^a = hoeveelheid stikstof geadsorbeer by 'n relatiewe druk p / p^0

n_m^a = monolaagkapasiteit

Die BET-isoterm vereis 'n lineêre verwantskap tussen $p / n^a(p^0 - p)$ en p / p^0 . Die gebied van lineariteit is beperk tot 'n gedeelte van die adsorpsie-isoterm (gewoonlik nie buite p / p^0 tussen 0.05 en 0.30 nie). Vanuit die BET-vergelyking kan die Langmuir-oppervlakarea, totale porievolume, porositeit en gemiddelde poriedeursnee bereken word.

Die porievolume V_p word volgens

$$V_p = 0.995 \text{ (volume N}_2 \text{ geadsorbeer by } p / p^0 \text{) x omrekeningsfaktor}$$

bereken.

Porositeit is 'n begrip wat verband hou met tekstuur en wat na die poriegroottes in 'n vaste stof verwys. Dit kan gedefinieer word as die verhouding van die volume van die oop porieë tot die totale volume van die vaste stof. Porositeit ε word vanuit die BET-isoterm as

$$\varepsilon = V_p / (V_p + 1 / \rho)$$

bereken¹⁴, waar

V_p = porievolume

ρ = digtheid van vaste stof

Indien die vaste stof oor geen makroporieë beskik nie, verloop die BET-kurwe horisontaal soos wat $p / p^0 \rightarrow 1$. Indien makroporieë teenwoordig is, sal die kurwe drasties toeneem in die omgewing van $p / p^0 = 1$. Indien die makroporieë 'n wye deursnee het, kan die kurwe selfs vertikaal toeneem.

Die BET-isoterm kan slegs toegepas word op mesoporeuse vaste stowwe wat groot waardes vir die adsorpsiewarmtekonstante ($C > 50$) het. Vir mikroporeuse vaste stowwe kan die toepassing van die BET-vergelyking tot 'n negatiewe afsnit lei en dus tot 'n onderskatting van

die oppervlaktegrootte van die monster aanleiding gee. Dit sal in so 'n geval beter wees om van die Langmuir-vergelyking ²

$$p / V_a = 1 / (V_m b) + P / V_m$$

gebruik te maak, waar

p : druk waarby gas adsorbeer

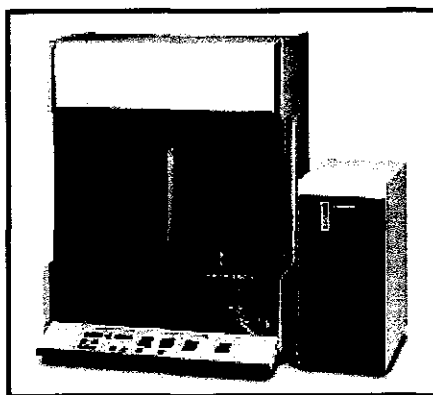
V_a : hoeveelheid gas geadsorbeer

V_m : hoeveelheid gas geadsorbeer as oppervlak met monomolekulêre laag bedek
is

b : empiriese konstante

Voordat 'n adsorpsie-isoterm bepaal kan word, moet alle stowwe wat reeds as gevolg van fisiese adsorpsie op die oppervlak teenwoordig is, deur ontgassing verwyder word. Die geaktiveerde koolstof word hiervoor aan hoë vakuum onder toenemende temperatuur blootgestel. Die desorpsietempo is temperatuurafhanklik, en om dus ontgassingstyd te beperk, word ontgassing by 'n maksimum temperatuur uitgevoer waarby die aard van die adsorbens onveranderd bly. BET-analise is akkuraat maar vereis goeie instrumentasie. Dit word daarom slegs uitgevoer in laboratoriums waar geaktiveerde koolstof op 'n relatief gereelde basis geanaliseer word.

Die BET-oppervlakteareas van die koolstofmonsters wat in hierdie ondersoek gebruik is, is met 'n Micromeritics ASAP 2000 (**Figuur 2.7**) oppervlakanaliseerder bepaal.



Figuur 2.7 Micromeritics ASAP 2000¹⁵ oppervlakanaliseerder

Hiervoor is 0.17 g – 0.2 g van die geaktiveerde koolstof afgemeet en by 250 °C vir ongeveer 36 uur ontgas. Die monsterbuis is dan vir automatiese analise met die geaktiveerde koolstof gelaai. Deur van die stikstof-isoterm by 77 K en die BET¹⁴-isoterm gebruik te maak, is die oppervlakarea, totale porievolume en porositeit by 'n relatiewe druk $p / p^0 \sim 0.995$ bereken met vergelykings wat vroeër in hierdie paragraaf gegee is.

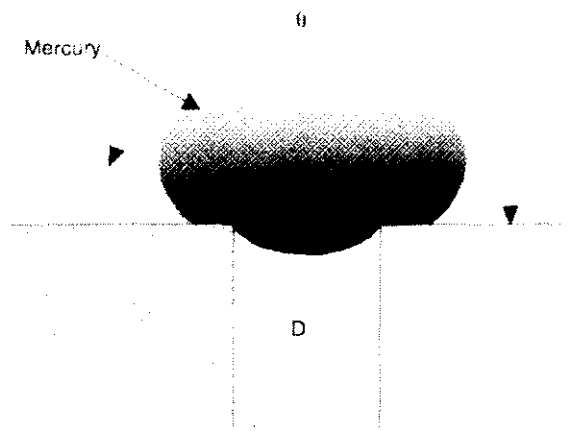
'n Nadeel van die metode is dat dit tydrowend is. Die analisetyd van 'n enkele monster kan, soos in die geval van hierdie studie, ure neem. Met die BET-metode (stikstofadsorpsie) kan slegs oop porieë bepaal word. Die desorpsie-isoterm wat gebruik word vir die karakterisering van poriegrootteverspreiding word deur die porienetwerk beïnvloed. Wanneer die druk verminder word, verdamp vloeistof vanuit groot oop porieë, maar porieë wat deur middel van kanale met die oppervlak verbind is, bly gevul. Hierdie porieë beïnvloed die poriegrootteverspreiding. Die monsters wat tydens analise aan die temperatuur van vloeibare stikstof (-196 °C) blootgestel word, kan in sommige gevalle vernietig word.

2.3.5 Kwikporosimetrie

Struktuuranalise deur middel van kwikporosimetrie is vinniger as met BET-analise en kan gebruik word om die porositeit van stowwe met grootliks verskillende poriedeursnee (3 nm – 200 μ m) te bepaal. Die vaste stof wat geanaliseer word, moet relatiewe hoë saamperskragte kan weerstaan en nie met kwik reageer nie. Kwikporosimetrie word dikwels bo ander

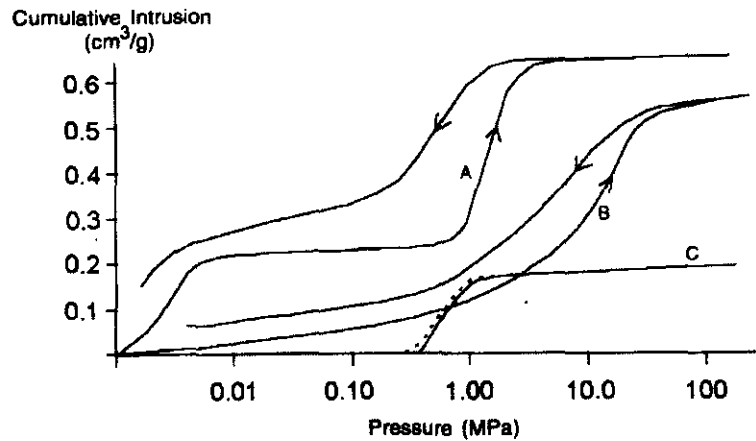
analisemetodes verkies aangesien dit 'n enkele meting op 'n spesifieke instrument oor 'n kort tydperk (30 tot 45 min) vereis.

Kwik is die enigste vloeistof wat werklik geskik is vir 'n porosimetriebepaling. Die rede hiervoor is dat kwik nie stowwe benat nie en nie porieë deur kapillêre aksie binnedring nie. Die kwik moet onder druk geplaas word voordat indringing plaasvind. As gevolg van die molekulêre kragte tussen kwikatome het kwik 'n hoë oppervlakspanning. Dit het tot gevolg dat dit 'n klein oppervlakarea en 'n groot kontakhoek (θ) het. **Figuur 2.8** toon wat plaasvind as kwik in aanraking met die porieë van geaktiveerde koolstof kom.



Figuur 2.8 Kwik in aanraking met 'n porie van geaktiveerde koolstof ¹⁶

As die aangewende druk toeneem, dring die kwik al hoe kleiner porieë binne en kan 'n volume-druk-kromme soos in **Figuur 2.9** gestip word ¹⁶.



Figuur 2.9 Drie verskillende volume-druk-krommes¹⁶

Kromme A is tipies van 'n monster wat uit relatief groot korrels bestaan. Die aanvanklike toename in volume by 'n lae druk is as gevolg van indringing in die ruimtes rondom die kontakpunte, en die latere toename ontstaan vanweë die binnedringing van porieë binne die korrels. Kromme B is dié van 'n monster met 'n wye poriegrootteverspreiding. Kromme C verteenwoordig 'n fyn poeier wat geen noemenswaardige porieë het nie. Die aangeduide volumetoename hou verband met ruimtes tussen die deeltjies.

Die kumulatiewe porievolume as funksie van poriedeursnee word direk uit die vergelyking

$$d_p = (4 \gamma \cos \theta) / \Delta P$$

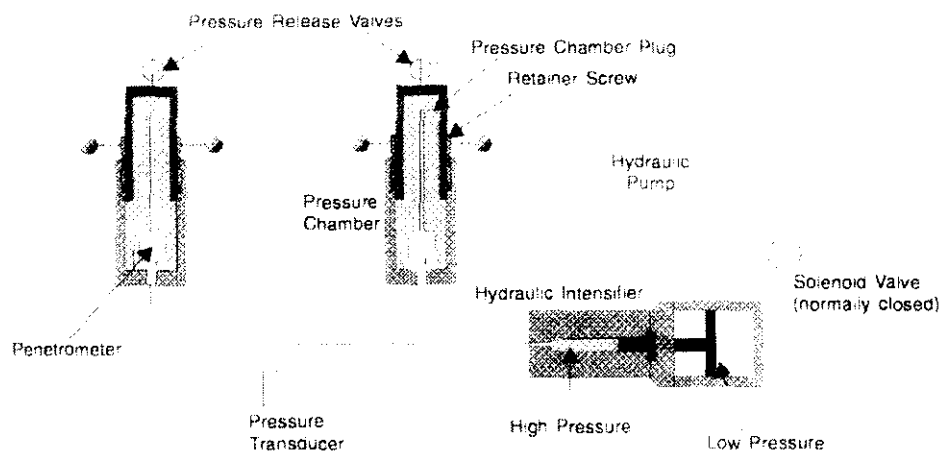
verkry, waar

- d_p = poriedeursnee
- θ = kontakhoek
- ΔP = aangewende druk
- γ = oppervlakspanning

Die totale poriearea, gemiddelde poriedeursnee en digtheid kan deur middel van kromme A, B of C (**Figuur 2.9**), na gelang van die situasie, verkry word.

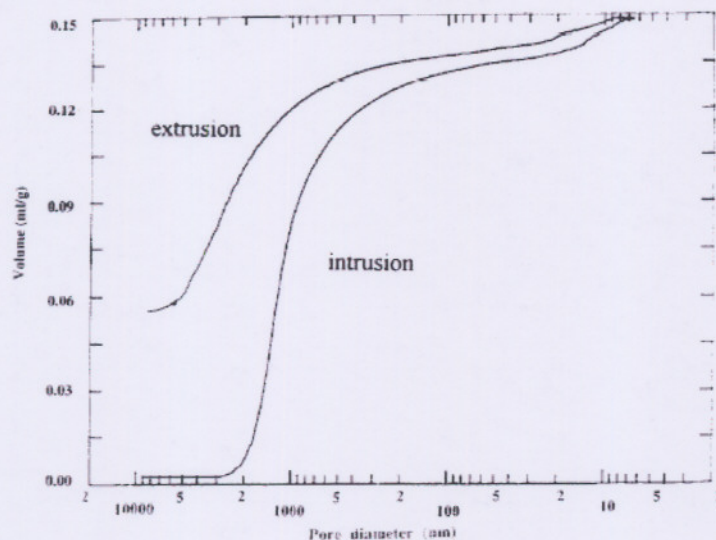
Alhoewel 'n verskeidenheid hoëdrukkwickporosimeters in die handel beskikbaar is, is sekere essensiële komponente (**Figuur 2.10**) dieselfde. Hierdie komponente sluit in:

1. 'n houer waarin die monster geplaas word;
2. 'n dilatometer wat die indringings- en uitbewegingsvolumes meet;
3. 'n vakuümtoestel om lug wat in porieë vasgevang is te verwyder en om kwik na die sel oor te dra;
4. 'n pomp wat druk voorsien;
5. 'n hoëdrukkamer wat die monsterhouer huisves;
6. 'n instrument om die kwikvlak te meet;
7. 'n vloeistof wat die druk na die dilatometer oordra.



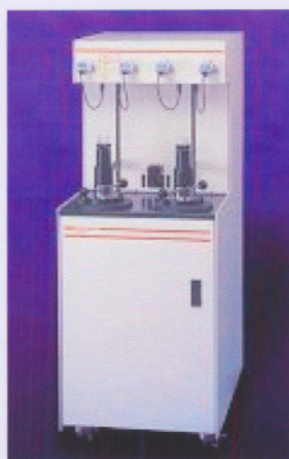
Figuur 2.10 Diagram van 'n hoëdrukkwickporosimeter met dubbele monsterhouer¹⁶

Tydens 'n kwikporosimetriesse bepaling word die monsterhouer eers geëvakueer. Daarna word kwik in die monsterhouer oorgedra en druk terselfdertyd toegepas om die kwik in die porieë van die monster te forseer. Die aangewende druk p en die ingedringde volume kwik V word geregistreer en uit hierdie data word 'n intrusie-ekstrusie-kromme (**Figuur 2.11**) verkry.¹⁷ Die groothede wat die poriestruktuur van die monster (bv. geaktiveerde koolstof) beskryf, kan dan bereken word.



Figuur 2.11 Intrusie-ekstrusie-kromme¹⁷

Die porievolume en porositeit van verskillende monsters in hierdie studie is met behulp van 'n Micromeritics AutoPore III hoëdruk-kwikporosimeter bepaal (**Figuur 2.12**).



Figuur 2.12 Micromeritics AutoPore III hoëdruk-kwikporosimeter¹⁵

Ongeveer 0.7 g van die koolstofmonster is afgemete en in die kwikporosimeter gelaai. Die monsters is vir 5 min by 7 Pa geëvakeer alvorens kwik in die porieë teen 'n druk van 4 Pa ingeforseer is. Die maksimum indringingsvolume was 100 mL/g. 'n Lopie bestaan tipies uit 50 adsorpsie- en 50 desorpsiepunte tussen drukgrense van 4 - 214 Pa. Die kumulatiewe porievolume is dan bereken met 'n vergelyking wat vroeër in hierdie paragraaf gegee is.

Kwikporosimetrie kan slegs porieë bepaal wat oop is na die oppervlak van die deeltjie. Die monster moet ook goed gedroog wees aangesien kwik nie porieë kan binnedring wat met 'n ander vloeistof gevul is nie. Monsters met 'n fyn poriestruktuur is moeilik om te ontgas en geadsorbeerde lae laat die effektiewe poriedeursnee afneem.

Tydens metings kan die hoë drukke wat vereis word om die kwik in die porieë in te forseer, die monster saamdruk/vervorm. Hierdie verskynsel kom veral voor by monsters wat geslote porieë het en word waargeneem as 'n te groot aantal klein of mediumgrootte porieë aanwesig is.

Normaalweg word 'n konstante waarde vir die kontakhoek van kwik gebruik. Die kontakhoek met die monsteroppervlak mag egter van monster tot monster verskil. Dit kan vir elke monster bepaal en die gekorrigeerde waarde in berekeninge gebruik word.

Kwikporosimetrie lewer 'n te groot waarde vir die volume van die kleinste porieë. Dit kan toegeskryf word aan die teenwoordigheid van inkbottel- en onderling verbinde porieë (**Figuur 2.5**) wat die poriegrootteverspreiding na mikroporieë verskuif. Die deursnee van die porieopeninge bepaal by watter druk kwik die porieë sal binnedring. Dus sal groot porieë wat klein openinge besit, gevul word by hoë drukke en waargeneem word as porieë wat kleiner voorkom as wat hulle werklik is.

Literatuurverwysings Hoofstuk 2

1. Chemtech November 1993.
2. www.che.com (Chemical Engineering February 2000).
3. Goulding, K.H.; Wilson, K., A Biologist's Guide to Principles and Techniques of Practical Biochemistry, 3rd ed., Routledge, Chapman and Hall, Inc.: New York, 1986.
4. Mulder, M., Basic Principles of Membrane Technology, 2nd ed., Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, 1996.
5. Skoog, D.A.; Holler, F.J.; Nieman, T.A., Principles of Instrumental Analysis 5th ed., Harcorut Brace College Publishers: Philadelphia, 1998.
6. Zölfl, C., Supercritical fluid regeneration of exhausted granular activated carbon - potential application to water purification, Diplomarbeit: Potchefstroom, 1999.
7. Steenkamp, C.J.H., Die regenerering van nywerheidsbenutte geaktiveerde koolstof met superkritieke koolstofdioksied, M.Sc. verhandeling, Potchefstroomse Universiteit vir CHO, 1998.
8. ChemQuest: Method of Analysis, Number 2.3.2.11.
9. Van der Walt, Van Vliet, Joubert, AECI research bulletin ref. no. 1910/3/2/88.
10. Naidoo, Rogans, SMRI and NCP internal report dd. 12/05/89.
11. Available from ChemQuest (Pty) Ltd. Based on International Standard BBA caramel at colour value 47000-49000 Milton Roy Spectronic 3000 Array.
12. Sari Westermarck: Use of Mercury Porosimetry and Nitrogen Adsorption in Characterisation.
<http://ethesis.helsinki.fi/julkaisut/mat/farma/vk/westermarck/ch2.html>.
13. Yunes. S, Explanation and Application of Physisorption and Chemisorption Techniques in the Characterization of Solids in General en Catalysts in Particular, Micromeritics Instruments Corporation.
14. Pure and Appl. Chem., Vol. 57, No. 4, p. 603-619, 1985.

15. [http:// www.micromeritics.com](http://www.micromeritics.com).
16. Webb, P.A.; Orr, C., Analytical Methods in Fine Partical Technology, Micromeritics, 1997.
17. <http://ethesis.helsinki.fi/julkaisut/mat/farma/:vk/westermarck/ch2.html>.

HOOFSTUK 3

Geselekteerde koolstofmonsters en ekstraksiekondisies

In 'n onlangse navorsingsverslag¹, sien in literatuurlys, is die aanbeveling gemaak dat sc-CO₂ regenerering van geaktiveerde koolstof 'n meer haalbare proses vir kleiner nywerhede soos 'n suikerraffineringsaanleg as vir groot nywerhede soos watersuiweringsinstallasies mag wees. Die redes hiervoor is dat in die geval van 'n watersuiweringsaanleg geaktiveerde koolstof vir langer tydperke aan wisselende klimaatstoestande onderworpe is (wat biologiese groei op die oppervlak meebring) en dat termies gereaktiveerde koolstof meestal altyd met ongebruikte koolstof vermeng word om koste te bespaar (wat dit vir sc-CO₂ regenerering ongunstig maak). Dit is juis om hierdie redes dat besluit is om met hierdie ondersoek te fokus op geaktiveerde koolstof wat in 'n suikerraffinadery uitgeput is.

3.1 Geaktiveerde koolstof en die produksie van suiker



Figuur 3.1 'n Tipiese suikerrietplantasie²

Suiker word in 121 lande geproduseer, en die wêreldwye produksie oortref reeds 120 miljoen ton per jaar. Ongeveer 70 % van die suiker word geproduseer vanaf suikerriet, wat grotendeels in lande met 'n tropiese klimaat verbou word. Die oorblywende 30 % van die suiker word geproduseer vanaf suikerbeet wat in die noordelike halfrond aangeplant word. Statistieke i.v.m. die produksie van suiker in Suid-Afrika word in **Tabel 3.1** gegee.



Figuur 3.2 Suikerbeet wat in die noordelike halfrond verbou word

Tabel 3.1 Suikerproduksie in Suid-Afrika^{2,3}

Suid-Afrika 	Hoeveelheid
Uitvoer	1.2 miljoen ton
Produksie	2.9 miljoen ton
Populasie	45 miljoen
Per Capita Verbruik	30 kg

Daar is twee algemene metodes² wat in die nywerheid vir die ontkleuring van suiker gebruik word. Beide metodes maak van adsorpsietegnieke gebruik en word in die volgende paragrawe kortliks beskryf.

Een opsie is om granulêre geaktiveerde koolstof te gebruik. Die koolstof word in groot kolomme (ongeveer 10 m hoog) gelaai. Die vloeibare suiker, wat ongeveer 65 % droë produk

bevat, word deur twee kolomme in serie gepomp. Die suiker word normaalweg in drie of meer parallelle strome verdeel en elkeen van die strome deur twee kolomme gestuur. Die een kolom is gevul met geaktiveerde koolstof wat reeds 'n tydlang in gebruik is, terwyl die tweede kolom ongebruikte geaktiveerde koolstof bevat. Wanneer die koolstof in die eerste kolom 'n adsorpsielimiet bereik, word na die tweede kolom met ongebruikte koolstof oorgeskakel. Die eerste kolom word ondertussen met 'n nuwe kolom met ongebruikte geaktiveerde koolstof vervang ten einde kontinuïteit in die ontkleuringsproses te verseker. Die uitgeputte geaktiveerde koolstof word in 'n oond gereaktiveer deur die geadsorbeerde kleurstowwe vanaf die oppervlak weg te brand.³ Die ontkleuring met geaktiveerde koolstof (**Figuur 3.2**) is tipies 90 % doeltreffend. Vloeibare suiker met 'n kleurindeks van 1200 verlaat die ontkleuringsaanleg met 'n kleurindeks van ongeveer 120.²



Figuur 3.2 Ontkleurde suiker vir alledaagse gebruik

Die ander opsie behels die gebruik van 'n ioonuitruilhars. Hierdie metode is minder doeltreffend vir die verwydering van kleur maar kan sommige anorganiese stowwe in die suiker isoleer. Die hars word chemies geregenereer, wat groot hoeveelhede ongewenste uitvloeisel tot gevolg het.³

3.2 Besonderhede oor bestudeerde koolstofmonsters

'n Aantal monsters van geaktiveerde koolstof wat in die suikernywerheid vir die ontkleuring van suiker gebruik is, is ondersoek om vas te stel in watter mate die monsters deur middel van sc-CO₂ geregenereer kon word. Die geselekteerde monsters word in Tabel 3.2 gelys.

Tabel 3.2 Geselekteerde koolstofmonsters vir hierdie studie

Monster	Monster-beskrywing
Monster 0	Ongebruikte ("virgin") geaktiveerde koolstof van die F300 tipe (spesifikasies in Tabel 3.3)
Monster 1	Geen vorige blootstelling aan termiese reaktivering of regenerering met sc-CO ₂
Monster 2	Geen vorige blootstelling aan termiese reaktivering of regenerering met sc-CO ₂
Monster 3	Geen vorige blootstelling aan termiese reaktivering of regenerering met sc-CO ₂
Monster 4	Reeds drie keer voorheen termies gereaktiveer, maar nie met sc-CO ₂ geregenereer nie
Monster 5	Reeds agt keer voorheen termies geregenereer, maar nie met sc-CO ₂ geregenereer nie

Tabel 3.3 Spesifikasies van tipe F300 geaktiveerde koolstof

Eienskap	Spesifikasie
Jodiumgetal (mg / g)	1050 – 1200
Adsorpsie-Oppervlakte (m ² / g)	1100 - 1250
Stapeldigtheid (g / cm ³)	0.44 – 0.48
Voginhoud (% m / m)	< 5
Hardheid (%)	92 - 95
Wateroplosbare asinhoud (%)	< 1
pH	7 - 8
Metileenblounommer	230 - 270
CCl ₄ adsorpsie (% m / m)	60 - 70

Literatuurverwysings Hoofstuk 3

1. CM Zölfl, CJH Steenkamp and ELJ Breet. 2000. Supercritical Fluid Regeneration of Exhausted Granular Activated Carbon - Potential Application to Water Purification. Research Report to Water Research Commission, Project K5/923, p. 45.
2. <http://www.sucrose.com/rdecol.html>
3. <http://www.sugarweb.co.uk/sugar/refinde/refiningcane.html>

HOOFSTUK 4

Titrimetriese resultate

In hierdie hoofstuk word die titrimetriese resultate wat vir die geselekteerde uitgeputte koolstofmonsters uit die suikernywerheid (**Hoofstuk 3**) verkry is, weergegee en bespreek. Die termiese reaktivering en sc-CO₂ regenerering van die betrokke koolstofmonsters is in terme van sowel die jodium- as die karamelgetal (**Hoofstuk 2**) gemonitor.

4.1 Jodiumgetal

Tabel 4.1 Regenerering/reaktivering gemonitor in terme van jodiumgetal

Monster	Jodiumgetal voor regenerering/reaktivering		Jodiumgetal na regenerering/reaktivering		
	deur nywerheid bepaal (mg/g)	deur NWU bepaal (mg/g)	sc-CO ₂ regenerering deur NWU (mg/g)		termiese reaktivering deur Cactus Carbon (mg/g)
			Kondisie 1*	Kondisie 2*	
“virgin”	1223	-	-	-	-
1	441	432	701	707	783
2	518	509	709	711	812
3	509	501	703	700	809
4	294	288	416	414	610
5	287	281	298	303	581

* Kondisie 1. $T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 265\text{ atm}$, $\phi = 1\text{ mL/min}$, modifiseerder = 2% metanol

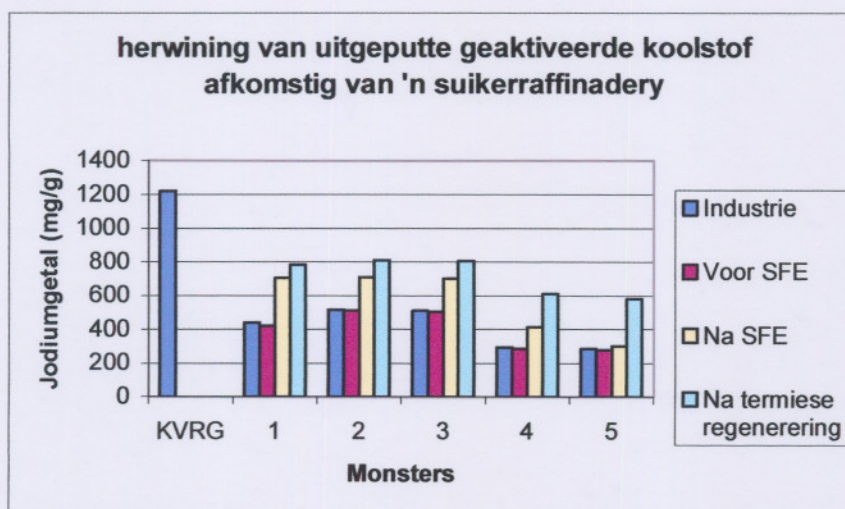
Kondisie 2. $T = 95\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 450\text{ atm}$, $\phi = 2\text{ mL/min}$, modifiseerder = 2% metanol

Die jodiumgetalle vir die uitgeputte geaktiveerde koolstofmonsters in die 2de kolom van **Tabel 4.1** is deur die nywerheid bepaal. Die resultate is in hierdie studie bevestig deur die jodiumgetalle vir dieselfde monsters in die 3de kolom van die tabel. Die ooreenstemming

tussen die waardes in die twee kolomme bevestig die geloofwaardigheid van die jodiumgetalbeplating.

Die jodiumgetal vir monsters 1-3 het as gevolg van uitputting in die suikerraffinadery vanaf 1223 mg/g tot (485 ± 38) mg/g (kolomme 2 en 3) afgeneem. Dit kon met behulp van termiese reaktivering tot (801 ± 16) mg/g (kolom 5) en met behulp van *sc*-CO₂ regenerering by twee verskillende kondisies tot (704 ± 4) mg/g (kolom 4) verbeter word. Alhoewel die verbetering effens geringer is met *sc*-CO₂ as met termiese reaktivering, blyk dit dat *sc*-CO₂ regenerering tog 'n bruikbare alternatief kan wees, veral as die hoë temperature, lang blootstellingstye en omgewingsonvriendelike afvalprodukte van termiese reaktivering in ag geneem word.

Monsters 4 en 5 (kolomme 2 en 3) het 'n veel laer jodiumgetal (288 ± 5 mg/g) as gevolg van herhaalde vorige termiese reaktivering (3 en 8 keer onderskeidelik) waaraan hierdie monsters onderwerp is. In hierdie twee gevalle kon die jodiumgetal met termiese reaktivering tot (596 ± 21) mg/g (kolom 5) en met *sc*-CO₂ regenerering tot onderskeidelik (415 ± 1) en (300 ± 2) mg/g (kolom 4) verbeter word. Monster 5, wat reeds 8 keer voorheen termies gereaktiveer is, kon dus prakties nie met *sc*-CO₂ geregenereer word nie. Een van die mikpunte van hierdie studie was om 'n verklaring hiervoor te vind.



Figuur 4.1 Vergelyking van jodiumgetalle voor en na regenerering/reaktivering

In **Figuur 4.1** word die resultate wat met die twee herwinningsprosesse (termiese reaktivering en $sc\text{-CO}_2$ regenerering) behaal is, grafies vergelyk. Die adsorpsieoppervlakte wat herwin kon word, het maksimaal 65% beloop na 'n eerste termiese reaktivering en 58% na 'n eerste regenerering met $sc\text{-CO}_2$. Nadat 'n monster uitgeputte koolstof herhaaldelik termies gereactiveer is, kon slegs 48% van die oorspronklike adsorpsieoppervlakte met verdere termiese reaktivering en slegs 25% van die aanvanklike adsorpsieoppervlakte met $sc\text{-CO}_2$ regenerering herwin word.

4.2 Karamelgetal

Tabel 4.2 Evaluering van regenerering/reaktivering m.b.v. karamelgetal

Monster	Karamelgetal vir uitgeputte geactiveerde koolstof (%)	Karamelgetal na $sc\text{-CO}_2$ regenerering (%)	Karamelgetal na termiese reaktivering (%)
“virgin”	49 [#]	-	-
1	25 ± 1	33 ± 1	40 ± 0
2	24 ± 1	33 ± 1	41 ± 1
3	26 ± 0	35 ± 3	42 ± 1
4	31 ± 1	29 ± 1	36 ± 1
5	29 ± 1	26 ± 1	27 ± 2

[#] 'n Karamelgetal met 'n waarde van 49 % verwys na die totale kleurverwyderingsvermoë van die geactiveerde koolstofmonster

Die tendense wat die karamelgetal weerspieël (**Tabel 4.2**) is vergelykbaar met dié verkry met die jodiumgetal, behalwe in die geval van koolstof (monsters 4 en 5) wat reeds voorheen termies gereactiveer is. In die geval van byvoorbeeld monster 5 blyk dit dat selfs termiese reaktivering nie in staat was om die karamelgetal te verbeter nie, terwyl vir die betrokke monster die jodiumgetal rofweg van 300 tot 600 mg/g (**Tabel 4.1**) verbeter kon word. Die rede hiervoor is dat met termiese reaktivering nuwe mikroporieë geskep word wat wel die kleiner jodiummolekuul (deursnee = 0.532 nm) kan akkommodeer, maar dat die groter

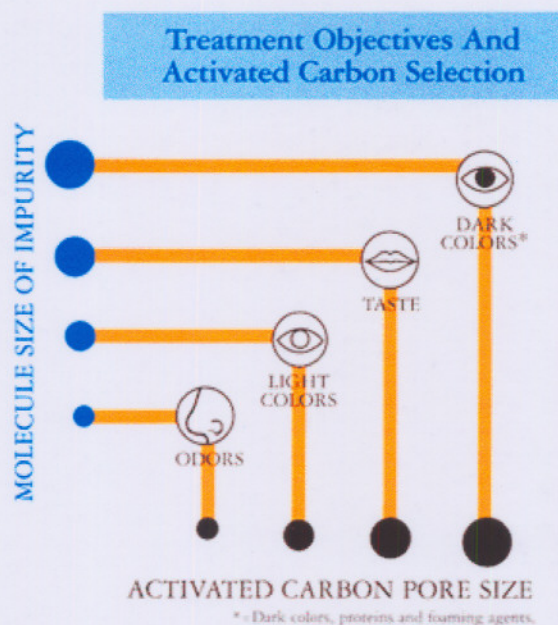
karamelmolekuul (deursnee = 10.5 nm) slegs in meso- en makroporieë gehuisves kan word. Die karamelgetal kan dus nie as 'n indikator vir nuutgevormde mikroporieë dien nie.

Die karamelgetalle in **Tabel 4.2** bevestig, net soos die jodiumgetalle in **Tabel 4.1**, dat regenerering van uitgeputte koolstof met $sc\text{-CO}_2$ in 'n beperkte mate moontlik is mits die koolstof nie voorheen termies gereaktiveer is nie. Indien termiese reaktivering wel voorheen plaasgevind het, is regenerering met $sc\text{-CO}_2$ prakties nie meer moontlik nie. Daar is moontlik meer as een rede hiervoor. Een moontlikheid is dat steurstowwe tydens termiese reaktivering in die bestaande porieë van die koolstof vasgebrand word en dat hierdie “verstopte” porieë nie deur $sc\text{-CO}_2$ ontsoedel kan word nie. 'n Ander verklaring is dat $sc\text{-CO}_2$, anders as met termiese reaktivering, nie in staat is om nuwe porieë te skep nie en slegs steurstowwe vanaf die koolstofoppervlak desorbeer en wegvoer. So 'n verklaring sou versoenbaar wees met 'n vroeëre waarneming¹ dat die behandeling van uitgeputte koolstof met $sc\text{-CO}_2$ tot massaverliese lei soos wat steurstowwe verwyder word, maar dat die jodium- en karamelgetalle onveranderd bly omdat die adsorpsieoppervlakte vanweë die onvermoë van $sc\text{-CO}_2$ om porieë te skep, nie vergroot word nie.

Alhoewel die titrimetriese resultate vir monsters 1-5 uit die suikernywerheid vergelykbaar is met dié verkry vir monsters afkomstig van die watersuiweringsektor¹ en die vorige waarnemings daardeur bevestig word, lewer hulle nie as sodanig 'n verklaring waarom koolstof wat voorheen termies gereaktiveer is nie met $sc\text{-CO}_2$ geregenereer/ontsoedel kan word nie. Dit bied egter die belangrike insig dat termiese reaktivering nuwe mikroporieë skep waarvoor die jodiumgetal 'n goeie indikator is maar waarvoor die karamelgetal minder gevoelig is. Die resultate suggereer verder dat die regenerering met $sc\text{-CO}_2$ op 'n ander meganisme as die skep van nuwe porieë berus.

4.3 Nut van titrimetriese metodes

Die inligting oor mikroporieë wat uit die jodiumgetal en dié oor mesoporieë wat uit die karamelgetal verkry word, gee 'n aanduiding van watter porieë vir adsorpsie beskikbaar is. Hierdie inligting word gebruik om 'n geskikte tipe geaktiveerde koolstof vir 'n spesifieke toepassing te kies ten einde te verseker dat die geaktiveerde koolstof oor die geskikste porositeit (porienetwerk) vir die betrokke toepassing beskik (**Figuur 4.2**).



Figuur 4.2 Kriteria vir geskikte tipe geaktiveerde koolstof vir spesifieke toepassing²

Vir verbindings waarvoor daar nie gepubliseerde isoterme in die literatuur beskikbaar is nie, kan die jodium- en karamelgetal gebruik word as 'n riglyn vir die bepaling van die vermoë van geaktiveerde koolstof om groter molekule te adsorbeer. Tydens adsorpsie neem sowel die jodium- as die karamelgetal met tydsverloop af.

Literatuurverwysings Hoofstuk 4

1. Zölfl, C., Supercritical fluid regeneration of exhausted granular activated carbon - potential application to water purification, Diplomarbeit: Potchefstroom, 1999.
2. Design Overview of Granular Activated Carbon: <http://www.arcesystems.com>

HOOFSTUK 5

Adsorpsieresultate

In hierdie hoofstuk word die oppervlakchemiese groothede wat vir uitgeputte koolstof-monsters uit die suikernywerheid met behulp van die BET- en kwikporosimetriese metodes (**Hoofstuk 2**) bepaal is, getabuleer, geïnterpreteer en met die titrimetriese resultate in die vorige hoofstuk vergelyk.

5.1 BET-groothede

Tabel 5.1 Oppervlakchemiese groothede bepaal met BET-metode

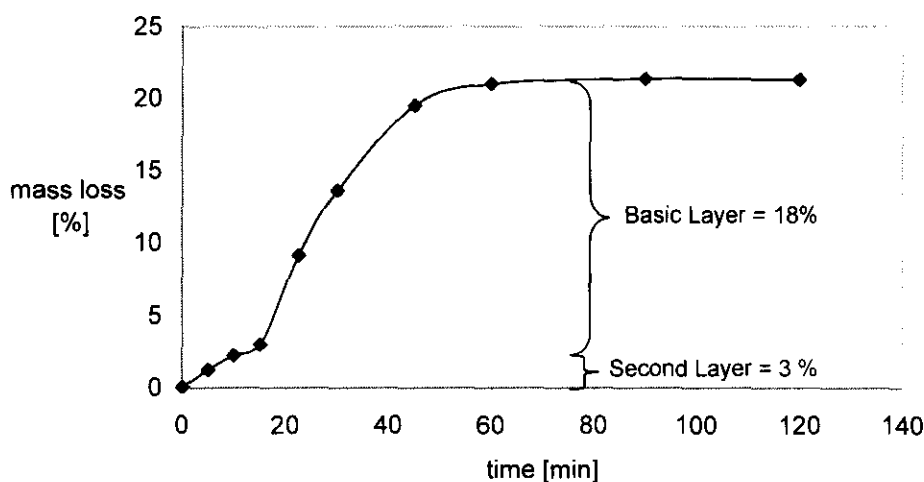
Monster en status	Oppervlakarea (m ² /g)	Totale Porievolume* (mL/g)	Porositeit* (%)	Gem. Porie- deursnee* Å
0 ("virgin")	1480	0.63	59	22
1 (uitgeputte koolstof)	493	0.26	37	27
1 (termies gereaktiveer)	791	0.37	46	24
1 (sc-CO ₂ geregenereer)	527	0.27	39	26
5 (uitgeputte koolstof)	305	0.24	35	23
5 (termies gereaktiveer)	748	0.33	43	26
5 (sc-CO ₂ geregenereer)	478	0.23	34	25

* 0.3 nm < poriedeursnee < 300 nm; digtheid van koolstof = 0.44 g/mL

Die afname in jodiumgetal in **Tabel 4.1** wanneer ongebruikte ("virgin") en uitgeputte geaktiveerde koolstofmonsters vergelyk word, kan volgens **Tabel 5.1** verstaan word in terme

van 'n afname in oppervlakarea as gevolg van die adsorpsie van steurstowwe op die koolstofoppervlak. By hierdie adsorpsie word mikro-, meso- en makroporieë betrek – vandaar die afname in porositeit en in totale porievolume soos wat porieë met adsorbaat beset word en die toename in die gemiddelde poriedeursnee soos wat kleiner porieë vinniger gevul word.

Tydens termiese reaktivering van monsters 1 en 5 word die oppervlakarea in beide gevalle vergroot deurdat nuwe porieë geskep word soos blyk uit 'n toename in porositeit en in totale porievolume. Die BET-bepaling van hierdie groothede is op die verhoogde adsorpsie van stikstof op die vergrote oppervlakarea gebaseer. Die gemiddelde poriedeursnee neem ietwat af (monster 1) of toe (monster 5), afhangende of oorwegend nuwe mikroporieë geskep of bestaande porieë vernietig word tydens termiese reaktivering.



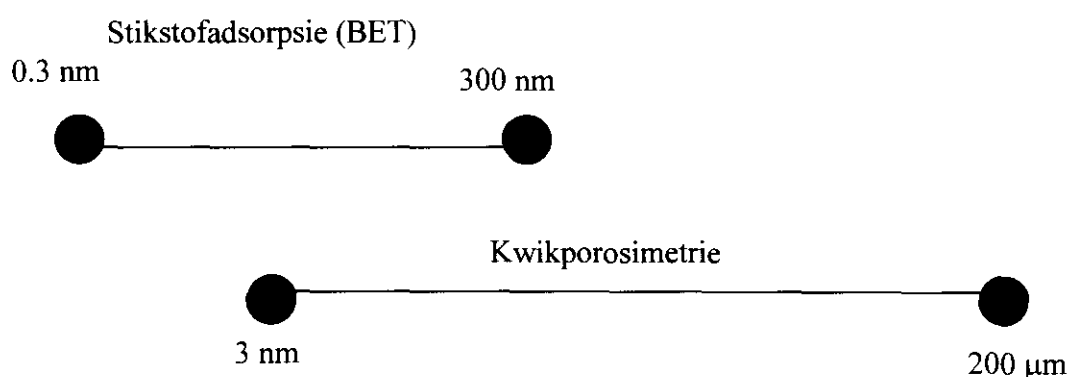
Figuur 5.1 Massaverlies vs. tyd tydens $sc\text{-CO}_2$ regenerering¹

Die regenerering met $sc\text{-CO}_2$ vergroot ook die oppervlakarea (maar in 'n mindere mate as met termiese reaktivering) omrede steurstowwe vanaf die koolstofoppervlak gedesorbeer en afgevoer word. Dit geskied deurdat $sc\text{-CO}_2$ 'n gedeelte van die vasgebrande materiaal laag vir laag vanaf die oppervlak verwyder soos 'n grafiek van massaverlies teen tyd in **Figuur 5.1** aantoon.¹ In die geval van monster 1 vind die verwydering van adsorbaat deur $sc\text{-CO}_2$ vanaf 'n onbeskadigde poriestructuur plaas en is daar dus 'n toename in porositeit en in totale porievolume soos wat bestaande porieë ontoedel word, maar in die geval van monster 5 is

die poriestruktuur deur vorige termiese reaktivering beskadig en neem die porositeit en totale porievolume af omrede $sc\text{-CO}_2$ nie nuwe porieë kan skep nie.

Die regenerering met $sc\text{-CO}_2$ word beperk deur porieë wat as gevolg van termiese reaktivering verstop/beskadig is en gevolglik nie ontsoedel kan word nie, en deur die onvermoë van die fluïed om nuwe porieë te skep. Dit verklaar waarom daar nie 'n jodiumgetaltoename vir monsters wat voorheen termies gereaktiveer is, waargeneem is nie. $sc\text{-CO}_2$ is wel in staat om materiaal te verplaas en sodoende 'n massaverlies te bewerkstellig, maar sonder dat die blootgestelde oppervlak geskik is vir die adsorpsie van jodium aangesien die vereiste porieë daarvoor ontbreek.

Die gemiddelde poriedeursnee van die onbenutte, ontsoedelde en gereaktiveerde koolstofmonsters behoort ongeveer dieselfde te wees, soos die resultate in die laaste kolom van **Tabel 5.1** inderdaad aantoon, nl. $(25 \pm 2) \text{ \AA}$ of $(2.5 \pm 0.2) \text{ nm}$, wat volgens **Figuur 5.3** op die grens tussen mikro- en mesoporieë lê.



Figuur 5.3 Poriedeursneë bepaalbaar met BET- en kwikporosimetriese metodes

5.2 Kwikporosimetriese resultate

Enkele van die oppervlakchemiese groothede in **Tabel 5.1** is ook met die kwikporosimetriese metode bepaal en word in **Tabel 5.2** gegee. Met kwikporosimetrie kan 'n wyer reeks poriedeursneë (3 nm – 200 μm) as met die BET-metode (0.3 – 300 nm) bepaal word.

Sodoende kan met kwikporosimetrie groter porieë (makroporieë) bepaal word wat buite die bestek van die BET-metode val (**Figuur 5.3**). Daarteenoor is die kleinste porieë (mikroporieë) hoofsaaklik met die BET-metode bepaalbaar.

Tabel 5.2 Oppervlakchemiese groothede bepaal met kwikporosimetrie

Monster en status	Totale Porievolume* (mL/g)	Porositeit* (%)
0 ("virgin")	0.60	58
1 (uitgeputte koolstof)	0.43	52
1 (termies gereaktiveer)	0.51	54
1 (sc-CO ₂ geregenereer)	0.46	50
5 (uitgeputte koolstof)	0.37	46
5 (termies gereaktiveer)	0.45	50
5 (sc-CO ₂ geregenereer)	0.36	45

* $3 \text{ nm} < \text{poriedeursnee} < 200 \text{ }\mu\text{m}$; digtheid van koolstof = 0.44 g/mL

In **Tabel 5.2** is die porositeit en totale porievolume vir die wyer reeks poriedeursnee inderdaad numeries groter as in **Tabel 5.1**, maar in beginsel word dieselfde tendense waargeneem as vir die BET-metode, soos 'n vergelyking van die resultate in die twee tabelle toon. Die sc-CO₂ regenerering is in terme van die porositeits- en porievolumeveranderinge só gering dat dit verstaanbaar is dat die jodiumgetal, wat die ontsoedeling van porieë reflekteer, nie wesentlik toeneem nie. Alhoewel die BET-metode meer beperk is ten opsigte van die poriegroottes wat daarmee bepaal kan word, word dit meer gereeld as kwikporosimetrie gebruik. Die resultate van die twee metodes vergelyk verder goed in terme van totale porievolume en oppervlakkigrootte omrede hierdie twee groothede nie van die vorm van die porieë afhanklik is nie.

Literatuurverwysings Hoofstuk 5

1. Zölfl, C., Supercritical fluid regeneration of exhausted granular activated carbon – potential application to water purification, Diplomarbeit: Potchefstroom, 1999.

HOOFSTUK 6

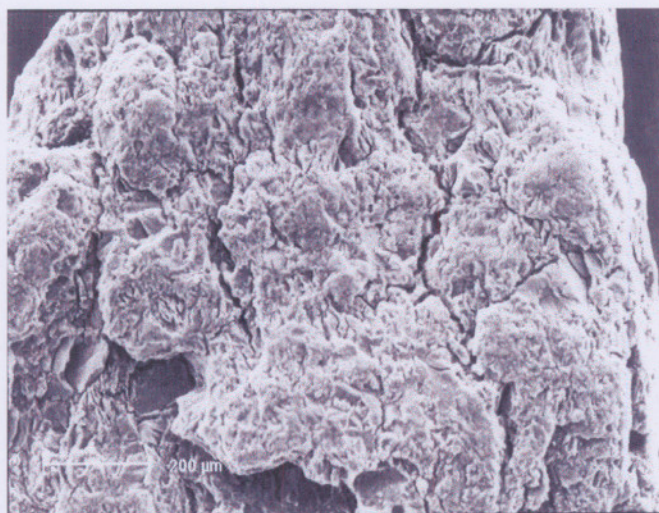
Elektronmikroskopie

Mikroporieë beslaan die grootste gedeelte van die interne oppervlak van geaktiveerde koolstof. Hierdie porieë kan onderverdeel word in ultra- ($D < 0.4$ nm) en super-mikroporieë ($D = 0.8 - 1$ nm) wat die adsorpsiegedrag van geaktiveerde koolstof grootliks bepaal. Makro- en mesoporieë kan beskou word as “roetes” of “vervoerkanale” waarlangs stowwe tot binne in ’n koolstofdeeltjie beweeg, en hierdie porieë is vir kinetiese studies van belang. Die adsorpsie-energie vir mikroporieë is aansienlik groter as vir mesoporieë of vir die nie-poreuse oppervlak van geaktiveerde koolstof. Die makroporieë ($D > 50$ nm) van geaktiveerde koolstof kan met behulp van skandeerelektronmikroskopie (SEM) waargeneem word, maar die meso- ($D = 2 - 50$ nm) en mikroporieë ($D < 2$ nm) is nie goed waarneembaar nie omdat die resolusie van die meeste skandeerelektronmikroskope tot nagenoeg $0.01\text{ }\mu\text{m}$ (10 nm) beperk is¹.

6.1 SEM-resultate

Die SEM-mikrogramme van die 5 monsters wat in hierdie studie ondersoek is (**Hoofstuk 3**) is vergelykbaar en daarom word slegs dié van ’n enkele een (monster 2) as ’n verteenwoordigende voorbeeld getoon en bespreek.

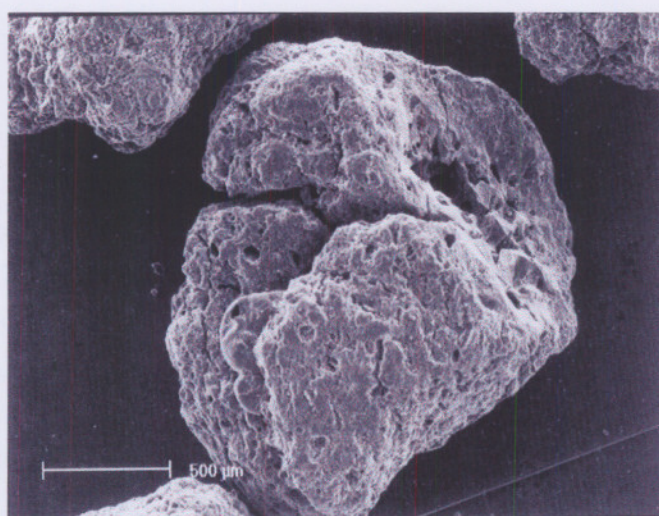
Figuur 6.1 toon ongebruikte (“virgin”) granulêre geaktiveerde koolstof met ’n steenkool-basis en wat met suur gewas is. Hierdie koolstof word in die suikernywerheid gebruik om deur die adsorpsie van langkettingkleurstowwe suiker te ontkleur. Dit het gewoonlik ’n oppervlaktegrootte van meer as $1000\text{ m}^2/\text{g}$, wat beteken dat 5 g van die geaktiveerde koolstof ’n oppervlakte gelykstaande aan ’n standaardgrootte sokkerveld beslaan. Die enkele porieë wat op die SEM-mikrogram waargeneem kan word, is waarskynlik makroporieë.



Figuur 6.1 SEM-mikrogram van ongebruikte ("virgin") geactiveerde koolstof

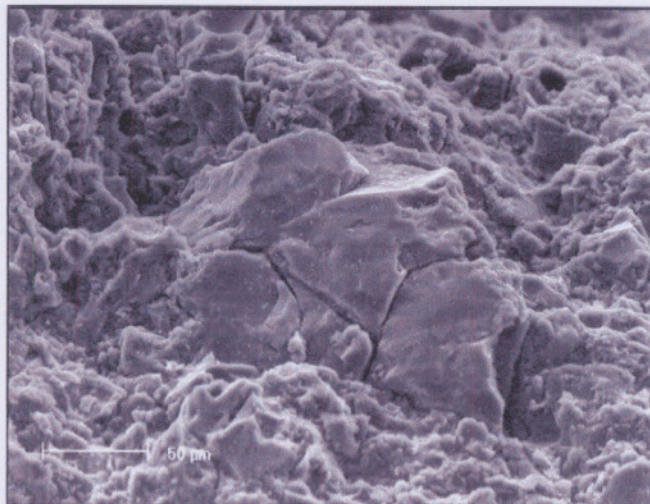
Skaal: 200 µm

Figuur 6.2 toon uitgeputte ("spent") geactiveerde koolstof nadat dit vir die ontkleuring van suiker gebruik is. Alhoewel die vergrotingsfaktor in hierdie geval kleiner is, toon **Figuur 6.1** en **Figuur 6.2** dat daar nie 'n merkwaardige verskil in die oppervlak van onbenutte en uitgeputte geactiveerde koolstof met behulp van SEM waargeneem kan word nie.



Figuur 6.2 SEM-mikrogram van uitgeputte geactiveerde koolstof *Skaal: 500 µm*

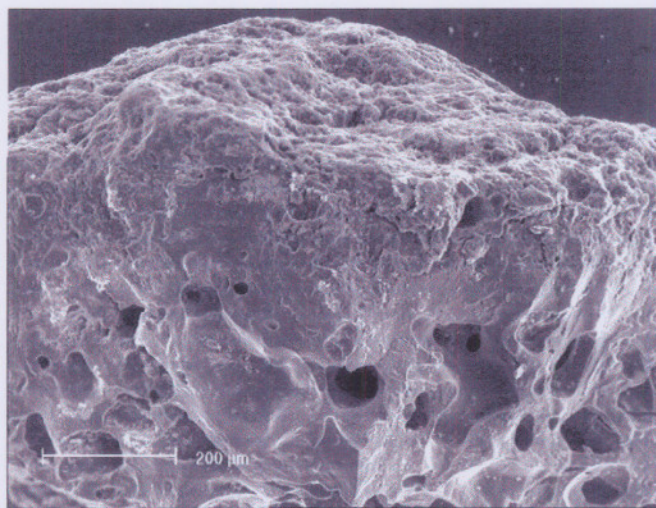
Die SEM-mikrogram in **Figuur 6.3** toon 'n monster van geaktiveerde koolstof wat aan termiese reaktivering ná uitputting onderwerp is. Die gladde oppervlakke wat plek-plek sigbaar is, dui op steurstowwe (bv. langkettingkleurstowwe) wat op die koolstofoppervlak vasgebrand is by die hoë temperature waarby termiese reaktivering plaasvind.



Figuur 6.3 SEM-mikrogram van oppervlak van uitgeputte geaktiveerde koolstof ná termiese reaktivering

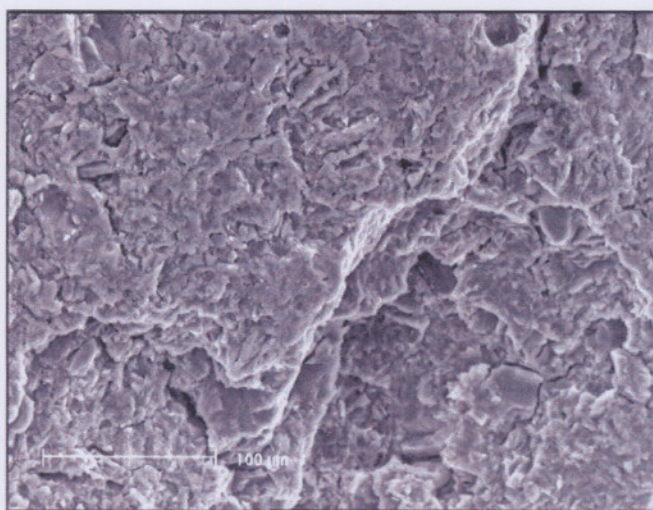
Skaal: 50 µm

Die SEM-mikrogram in **Figuur 6.4** is 'n dwarsdeursnit van 'n enkele uitgeputte geaktiveerde koolstofdeeltjie wat aan termiese reaktivering blootgestel is. Op hierdie foto is dit duidelik waarneembaar dat steurstowwe tydens termiese reaktivering op die oppervlak vasgebrand is en dat die openinge van die porieë op die oppervlak met stowwe afkomstig van die ontkleuring van suiker verstop is. In die kern van die geaktiveerde koolstofdeeltjie is daar kanale waarneembaar wat moontlik deel uitmaak van porieë waarvan die openinge op die oppervlak ontoeganklik is.



Figuur 6.4 SEM-mikrogram van deursnit van uitgeputte geactiveerde koolstof ná termiese reaktivering

Skaal: 200 µm



Figuur 6.5 SEM-mikrogram van uitgeputte geactiveerde koolstof ná regenerering met sc-CO₂

Skaal: 100 µm

Uit die SEM-mikrogram van uitgeputte geaktiveerde koolstof wat met behulp van sc-CO₂ geregenereer is (**Figuur 6.5**) kan min afgelei word. Dit lyk asof daar enkele oop porieë op die oppervlak kan wees wat deur sc-CO₂ ontsoedel is.

Die oppervlak van die onbenutte (“virgin”) (**Figuur 6.1**), uitgeputte (**Figuur 6.2**) en sc-CO₂ geregenereerde (**Figuur 6.5**) koolstof toon op die oog af min verskille, sodat die gevolgtrekking gemaak kan word dat skandeerelektronmikroskopie nie ’n geskikte tegniek is vir die oppervlakchemiese evaluering van termies gereaktiveerde of sc-CO₂ geregenereerde koolstof nie. Die tegniek is beperk tot die evaluering van makroporieë, en aangesien geaktiveerde koolstof hoofsaaklik uit mikroporieë bestaan, behoort ander tegnieke eerder vir oppervlakchemiese evaluering gebruik te word².

Literatuurverwysings Hoofstuk 6

1. Mulder, M., Basic Principles of Membrane Technology, 2nd ed., Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, 1996.
2. Skoog, D.A.; Holler, F.J.; Nieman, T.A., Principles of Instrumental Analysis 5th ed., Harcorut Brace College Publishers: Philadelphia, 1998.

HOOFSTUK 7

Samevatting en toekomsblik

Die resultate in Hoofstukke 4, 5 en 6 word in hierdie slothoofstuk saamgevat om die kernvrae wat in Hoofstuk 1 as die doel van hierdie ondersoek voorgehou is, te beantwoord. Dit word gevolg deur 'n kort perspektief van aspekte wat binne hierdie tema in die toekoms verder ondersoek kan word.

7.1 Drie belangrike vrae

In **Hoofstuk 1** is na drie belangrike vrae uit vorige studies^{1,2} verwys waarop in hierdie studie antwoorde gevind moes word.

Ten eerste: *Hoekom kan geaktiveerde koolstof wat reeds voorheen termies gereaktiveer is nie met sc-CO₂ geregenereer word nie terwyl massaverliese aandui dat materiaal van die koolstofoppervlak verwyder word?*

Ten tweede: *Waarom verbeter die jodiumgetal van koolstofmonsters wat herhaaldelik termies gereaktiveer is nie ná sc-CO₂ regenerering nie, terwyl BET- en kwikporosimetriese groothede 'n verbetering in poriestruktuur toon?*

Ten derde: *Hoe hou die meganisme van sc-CO₂ regenerering verband met die onvermoë van die fluïed om die adsorpsiekapasiteit van uitgeputte voorheen termies gereaktiveerde koolstof te herwin?*

7.2 Drie belangrike vrae – beantwoord!

Ten eerste:

Die titrimetriese resultate (jodium- en karamelgetal) in **Hoofstuk 4** toon dat daar met sc-CO₂ regenerering 'n verbetering in sowel die jodium- as karamelgetal plaasvind (**Tabelle 4.1 en 4.2**) vir koolstof wat nog nie voorheen aan termiese reaktivering blootgestel is nie (monsters 1-3), maar dat die verbetering in die jodium- en karamelgetal van koolstof wat reeds voorheen termies gereaktiveer is (monsters 4-5) minimaal of onbeduidend is. Hierdie resultate stem ooreen met vroeëre waarnemings vir koolstofmonsters vanaf die watersuiweringsektor¹.

Termiese reaktivering (**Hoofstuk 1**) is die algemeenste metode om die adsorpsievermoë van geaktiveerde koolstof ná uitputting gedeeltelik te herstel³ en dit geskied deur nuwe porieë te skep en reeds bestaande porieë te ontsoedel. Die reaktivering vind egter by sulke hoë temperature (> 1000 °C) plaas dat die bestaande poriestruktuur gedeeltelik vernietig word deurdat steurstowwe in die porieë vanweë onvolledige ontsoedeling/oksidasie vasgebrand word en die porieë verstop. Die adsorpsiekapasiteit van die koolstof word dus nie volledig herwin nie en die mate van herstel neem af soos wat die aantal reaktiveringsiklusse toeneem. Die beskadiging van die poriestruktuur veroorsaak dat sc-CO₂ nie koolstof wat voorheen herhaaldelik aan termiese reaktivering blootgestel is kan regenerere nie. Die unieke eienskappe van sc-CO₂ maak dit weliswaar moontlik om steurstowwe vanaf die oppervlak te desorbeer en af te voer, besette porieë gedeeltelik te ontsoedel en vasgebrande materiaal laag vir laag te verwyder, maar die fluïed is nie in staat om nuwe porieë te skep en sodoende voorheen gereaktiveerde koolstof merkbaar te regenerere nie.

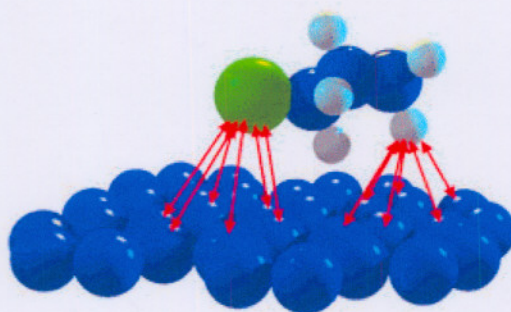
Die BET-resultate (**Hoofstuk 5**) toon 'n toename in porositeit ná sowel termiese reaktivering as sc-CO₂ regenerering van koolstof wat nie voorheen termies gereaktiveer is nie (monsters 1-3), maar die adsorpsiekapasiteit word in 'n mindere mate herstel met sc-CO₂ omrede die fluïed slegs bestaande porieë kan ontsoedel. Die toename in porositeit neem egter in beide gevalle af soos wat die koolstof herhaaldelik gereaktiveer word (monsters 4-5), in die geval van sc-CO₂ regenerering in so 'n mate dat die porositeit prakties onveranderd bly.

In die paragrawe hierbo is reeds gemeld dat termiese reaktivering nuwe porieë skep, soos inderdaad bevestig word deur 'n toename in porositeit selfs vir monsters wat herhaaldelik (3-8 keer) termies gereactiveer is (**Tabel 5.1** en **5.2**). Die nuwe porieë van 'n termies gereactiveerde monster behoort in beginsel ontsoedel te word met $sc\text{-CO}_2$ en die ontsoedeling behoort deur 'n toename in jodiumgetal gereflekteer te word. Dit blyk dat die jodiumgetal onder dié omstandighede nie die beste maatstaf is waarvolgens ontsoedeling met $sc\text{-CO}_2$ gemeet kan word nie en 'n moontlike rede daarvoor is die volgende:

Die merkbare massaverliese (~20%) wat tydens $sc\text{-CO}_2$ regenerering van voorheen termies gereactiveerde koolstofmonsters waargeneem word, hou verband met die doeltreffende desorpsie- en transportvermoëns van die superkritieke fluïed om vasgebrande materiaal laag vir laag vanaf die koolstofoppervlak te verwyder. Die ontsoedeling van 'n beperkte aantal nuut geskepte porieë maak dus 'n ondergeskikte deel van die ontsoedelingsproses uit en bring dus mee dat die jodiumgetal nie wesentlik verbeter nie.

Ten derde:

Stowwe word op 'n substraat/matrys deur middel van óf fisisorpsie óf chemisorpsie geadsorbeer. Tydens fisisorpsie is daar relatief swak dispersiekragte³ tussen die adsorbaat en die substraat werkzaam, terwyl tydens chemisorpsie molekule aan die oppervlak deur chemiese binding gebind word. **Tabel 1.2** gee 'n vergelyking tussen die twee tipes adsorpsie. Geactiveerde koolstof het vanweë 'n besondere kort reikafstand van die sterkste fisisorpsiekragte soos geïllustreer in **Figuur 7.1**.



Figuur 7.1 Dispersiekragte wat voorkom tydens adsorpsie op geaktiveerde koolstof³

Die resultate van 'n vroeëre ondersoek⁴ het getoon dat die regenerering van geaktiveerde koolstof met sc-CO₂ onafhanklik van die digtheid en dus van die oplosmiddelsterkte van die fluïed is en daarom impliseer dat fisiese desorpsie die meganisme is waarvolgens dispersiekrag gebonde steurstowwe vanaf die koolstofoppervlak verwyder word. Die desorpsie word vergemaklik deur die unieke diffusie- en transportvermoëns van die fluïed wat veral by die relatief hoë druk (73 atm) van sc-CO₂ die kohesiewe dispersiekragte oortref en die steurstowwe verplaas.

Die gevolgtrekking hierbo dat fisiese desorpsie die regenereringsmeganisme is, word verder gerugsteun deur die feit dat die proses met 'n Langmuir-tipe adsorpsie-desorpsie-isoterm wiskundig gemodelleer kon word en dat termodinamiese en kinetiese groothede wat vir sc-CO₂ regenerering bereken is en in **Tabel 7.1** saamgevat word op geringe energievereistes dui soos wat vir 'n fisiese proses verwag word.⁴

Tabel 7.1 Termodinamiese en kinetiese groothede vir sc-CO₂ regenerering⁴

Groothed	Numeriese Waarde
Desorpsie-entalpie (ΔH^0)	19.2 kJ/mol
Aktiveringsenergie (E_a)	10.1 kJ/mol
Aktiveringsentalpie ($\Delta H^\ddagger$)	8.0 kJ/mol
Aktiveringsvolume ($\Delta V^\ddagger$)	-24 mL/mol

Die aktiveringsenergie $E_a \sim 10$ kJ/mol (en ooreenstemmende aktiveringsentalpie $\Delta H^\ddagger \sim 8$ kJ/mol) is 'n tipiese waarde vir 'n diffusiebeheerde proses, in teenstelling met 'n verwagte waarde van minstens ~ 50 kJ/mol indien die regenerering 'n chemiese proses sou wees. Die groot negatiewe waarde van die aktiveringsvolume $\Delta V^\ddagger = -24$ mL/mol hou verband met die solvering van gedesorbeerde stowwe in die hoogs saamgeperste superkritieke fluïed.

7.3 Toekomstige eksperimentele werk

7.3.1 Elektronmikroskopie⁵⁻⁷

SEM (skandeerelektronmikroskopie) is nie die mees geskikte tegniek om te gebruik vir die oppervlakchemiese evaluering van geaktiveerde koolstof nie. Die rede hiervoor is dat daar, as gevolg van resoluiebeperkings, hoofsaaklik uitspraak gelewer word oor makroporieë, terwyl geaktiveerde koolstof hoofsaaklik oor mikroporieë beskik. Twee tegnieke wat waarskynlik beter resultate met geaktiveerde koolstof kan lewer is HRTEM (hoëresolusie transmissie-elektronmikroskopie) en TEM (transmissie-elektronmikroskopie). Die rede hiervoor is dat dié twee tegnieke hoër resolusies het (ongeveer 0.08 nm en 0.2 nm onderskeidelik) en dus mikroporieë beter kan waarneem.

7.3.2 Stikstof versus argon vir BET-bepalings van mikroporeuse stowwe⁸

Argon word bo stikstof verkies wanneer BET-bepalings uitgevoer word op stowwe wat grotendeels uit mikroporieë bestaan. Die feit dat argon 'n onaktiewe atoom is bied 'n voordeel tydens 'n BET-bepaling aangesien daar eerder atoom-oppervlak-wisselwerking is. Daarby is die argondruk waarby 'n gegewe porie gevul word hoër as met stikstof, sodat bepalinge akkurater uitgevoer kan word.

7.3.3 Ander tipes geaktiveerde koolstof

Hierdie ondersoek was beperk tot die tipe F300 geaktiveerde koolstof met 'n steenkoolbasis. Daar is egter verskeie ander tipes geaktiveerde koolstof met verskillende basisse waarvoor die resultate van hierdie studie nie sondermeer veralgemeen kan word nie.^{9,10}

Literatuurverwysings Hoofstuk 7

1. Zölfl, C., Supercritical fluid regeneration of exhausted granular activated carbon - potential application to water purification, Diplomarbeit: Potchefstroom, 1999.
2. Steenkamp, C.J.H., Die regenerering van nywerheidsbenutte geaktiveerde koolstof met superkritieke koolstofdioksied, M.Sc.-verhandeling, Potchefstroomse Universiteit vir CHO, 1998.
3. Activated carbon, reactivation and other purification technology from Chemviron Carbon: <http://www.chemvironcarbon.com>
4. Breet, E.L.J.; Steenkamp, C. J. H.; Steiner, R.; Zölfl, C.M., Supercritical Carbon Dioxide Regeneration of Exhausted Granular Activated Carbon Revisited. J. of Supercrit. Fluids, 2005.
5. Webb, P.A.; Orr, C., Analytical Methods in Fine Particle Technology, Micromeritics, 1997.
6. Rouzaud, J.N.; Clinard, C., Quantitative high-resolution transmission electron microscopy: a promising tool for carbon materials characterization, Fuel Processing Technology 77-78, 2002, p. 229-235.
7. Endo, M; Furuta, T; Minoura, F.; Kom, C.; Oshida, K.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M.S., Visualized observation of pores in activated carbon fibers by HRTEM and combined image processor, Supramolecular Science, Vol. 5, 3-4, 1998, p. 261-266.
8. Duber, S.; Rouzaud, J.N.; Clinard, C.; Pusz, S., Microporosity and optical properties of some activated chars, Fuel Processing Technology 77-78, 2002, p. 221-227.
9. Chemviron Carbon Technical Data Sheet for GAC Filtrasorb 300 and 400.
10. ChemQuest Product Data Sheet for CQ 006 & 106 Activated Carbon.

DANKBETUIGING

Ek wil graag my innige dank uitspreek teenoor die volgende persone en instansies:

Aan my skepper en hemelse Vader, want ek is tot alles in staat deur Hom wat my krag gee.

Pappa, Mamma en Thellies vir hulle liefde en belangstelling.

My man, Charl, vir sy aansporing en geduld dwarsdeur my studiejare aan die PUK en tydens die opskryf van my verhandeling.

Prof. E.L.J. Breet, vir die besondere wyse waarop hy hierdie projek gelei het en vir sy volgehou belangstelling nie net in my projek en verhandeling nie, maar ook in my as student.

Casper Steenkamp vir sy bydraes op grond van die ongelooflike kennis en ondervinding wat hy besit op die gebied van SFE.

Die Nasionale Navorsingstigting (NRF) vir 'n studiebeurs en die Sentrum vir Skeidingswetenskap en - Tegnologie (SST) aan die NWU (Potchefstroomkampus) vir finansiële steun.

Medestudente en dosente, in besonder Wilna, Kosie, Erik, Edith en Prof. Keizer vir hul aanmoediging en belangstelling.

Dr. Kobus Wagener vir sy ondersteuning, aansporing en insette tydens die opskryf van hierdie verhandeling.

Mnr. P. Gibson en Dr. Tracy Bromfield vir hul belangstelling en aansporing.

Uit die SEM-mikrogram van uitgeputte geaktiveerde koolstof wat met behulp van sc-CO₂ geregenereer is (**Figuur 6.5**) kan min afgelei word. Dit lyk asof daar enkele oop porieë op die oppervlak kan wees wat deur sc-CO₂ ontsoedel is.

Die oppervlak van die onbenutte (“virgin”) (**Figuur 6.1**), uitgeputte (**Figuur 6.2**) en sc-CO₂ geregenereerde (**Figuur 6.5**) koolstof toon op die oog af min verskille, sodat die gevolgtrekking gemaak kan word dat skandeerelektronmikroskopie nie ’n geskikte tegniek is vir die oppervlakchemiese evaluering van termies gereaktiveerde of sc-CO₂ geregenereerde koolstof nie. Die tegniek is beperk tot die evaluering van makroporieë, en aangesien geaktiveerde koolstof hoofsaaklik uit mikroporieë bestaan, behoort ander tegnieke eerder vir oppervlakchemiese evaluering gebruik te word².

Literatuurverwysings Hoofstuk 6

1. Mulder, M., Basic Principles of Membrane Technology, 2nd ed., Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, 1996.
2. Skoog, D.A.; Holler, F.J.; Nieman, T.A., Principles of Instrumental Analysis 5th ed., Harcorut Brace College Publishers: Philadelphia, 1998.

HOOFSTUK 7

Samevatting en toekomsblik

Die resultate in Hoofstukke 4, 5 en 6 word in hierdie slothoofstuk saamgevat om die kernvrae wat in Hoofstuk 1 as die doel van hierdie ondersoek voorgehou is, te beantwoord. Dit word gevolg deur 'n kort perspektief van aspekte wat binne hierdie tema in die toekoms verder ondersoek kan word.

7.1 Drie belangrike vrae

In **Hoofstuk 1** is na drie belangrike vrae uit vorige studies^{1,2} verwys waarop in hierdie studie antwoorde gevind moes word.

Ten eerste: *Hoekom kan geaktiveerde koolstof wat reeds voorheen termies gereaktiveer is nie met sc-CO₂ geregenereer word nie terwyl massaverliese aandui dat materiaal van die koolstofoppervlak verwyder word?*

Ten tweede: *Waarom verbeter die jodiumgetal van koolstofmonsters wat herhaaldelik termies gereaktiveer is nie ná sc-CO₂ regenerering nie, terwyl BET- en kwikporosimetriese groothede 'n verbetering in poriestruktuur toon?*

Ten derde: *Hoe hou die meganisme van sc-CO₂ regenerering verband met die onvermoë van die fluïed om die adsorpsiekapasiteit van uitgeputte voorheen termies gereaktiveerde koolstof te herwin?*

7.2 Drie belangrike vrae – beantwoord!

Ten eerste:

Die titrimetriese resultate (jodium- en karamelgetal) in **Hoofstuk 4** toon dat daar met sc-CO₂ regenerering 'n verbetering in sowel die jodium- as karamelgetal plaasvind (**Tabelle 4.1 en 4.2**) vir koolstof wat nog nie voorheen aan termiese reaktivering blootgestel is nie (monsters 1-3), maar dat die verbetering in die jodium- en karamelgetal van koolstof wat reeds voorheen termies gereaktiveer is (monsters 4-5) minimaal of onbeduidend is. Hierdie resultate stem ooreen met vroeëre waarnemings vir koolstofmonsters vanaf die watersuiweringssektor¹.

Termiese reaktivering (**Hoofstuk 1**) is die algemeenste metode om die adsorpsievermoë van geaktiveerde koolstof ná uitputting gedeeltelik te herstel³ en dit geskied deur nuwe porieë te skep en reeds bestaande porieë te ontsoedel. Die reaktivering vind egter by sulke hoë temperature (> 1000 °C) plaas dat die bestaande poriestruktuur gedeeltelik vernietig word deurdat steurstowwe in die porieë vanweë onvolledige ontsoedeling/oksidasie vasgebrand word en die porieë verstop. Die adsorpsiekapasiteit van die koolstof word dus nie volledig herwin nie en die mate van herstel neem af soos wat die aantal reaktiveringsiklusse toeneem. Die beskadiging van die poriestruktuur veroorsaak dat sc-CO₂ nie koolstof wat voorheen herhaaldelik aan termiese reaktivering blootgestel is kan regeneer nie. Die unieke eienskappe van sc-CO₂ maak dit weliswaar moontlik om steurstowwe vanaf die oppervlak te desorbeer en af te voer, besette porieë gedeeltelik te ontsoedel en vasgebrande materiaal laag vir laag te verwyder, maar die fluïed is nie in staat om nuwe porieë te skep en sodoende voorheen gereaktiveerde koolstof merkbaar te regeneer nie.

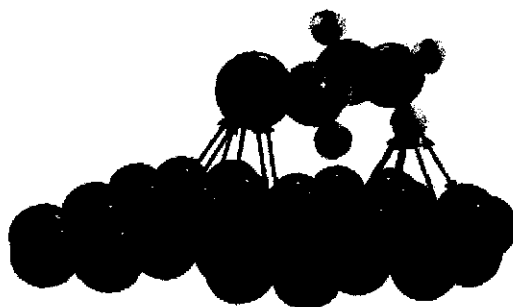
Die BET-resultate (**Hoofstuk 5**) toon 'n toename in porositeit ná sowel termiese reaktivering as sc-CO₂ regenerering van koolstof wat nie voorheen termies gereaktiveer is nie (monsters 1-3), maar die adsorpsiekapasiteit word in 'n mindere mate herstel met sc-CO₂ omrede die fluïed slegs bestaande porieë kan ontsoedel. Die toename in porositeit neem egter in beide gevalle af soos wat die koolstof herhaaldelik gereaktiveer word (monsters 4-5), in die geval van sc-CO₂ regenerering in so 'n mate dat die porositeit prakties onveranderd bly.

In die paragrafe hierbo is reeds gemeld dat termiese reaktivering nuwe porieë skep, soos inderdaad bevestig word deur 'n toename in porositeit selfs vir monsters wat herhaaldelik (3-8 keer) termies gereactiveer is (**Tabel 5.1** en **5.2**). Die nuwe porieë van 'n termies gereactiveerde monster behoort in beginsel ontsoedel te word met $sc\text{-CO}_2$ en die ontsoedeling behoort deur 'n toename in jodiumgetal gereflekteer te word. Dit blyk dat die jodiumgetal onder dié omstandighede nie die beste maatstaf is waarvolgens ontsoedeling met $sc\text{-CO}_2$ gemeet kan word nie en 'n moontlike rede daarvoor is die volgende:

Die merkbare massaverliese (~20%) wat tydens $sc\text{-CO}_2$ regenerering van voorheen termies gereactiveerde koolstofmonsters waargeneem word, hou verband met die doeltreffende desorpsie- en transportvermoëns van die superkritieke fluïed om vasgebrande materiaal laag vir laag vanaf die koolstofoppervlak te verwyder. Die ontsoedeling van 'n beperkte aantal nuut geskepte porieë maak dus 'n ondergeskikte deel van die ontsoedelingsproses uit en bring dus mee dat die jodiumgetal nie wesentlik verbeter nie.

Ten derde:

Stowwe word op 'n substraat/matrys deur middel van óf fisisorpsie óf chemisorpsie geadsorbeer. Tydens fisisorpsie is daar relatief swak dispersiekragte³ tussen die adsorbaat en die substraat werkzaam, terwyl tydens chemisorpsie molekule aan die oppervlak deur chemiese binding gebind word. **Tabel 1.2** gee 'n vergelyking tussen die twee tipes adsorpsie. Geactiveerde koolstof het vanweë 'n besondere kort reikafstand van die sterkste fisisorpsiekragte soos geïllustreer in **Figuur 7.1**.



Figuur 7.1 Dispersiekragte wat voorkom tydens adsorpsie op geaktiveerde koolstof³

Die resultate van 'n vroeëre ondersoek⁴ het getoon dat die regenerering van geaktiveerde koolstof met sc-CO₂ onafhanklik van die digtheid en dus van die oplosmiddelsterkte van die fluïed is en daarom impliseer dat fisiese desorpsie die meganisme is waarvolgens dispersiekrag gebonde steurstowwe vanaf die koolstofoppervlak verwyder word. Die desorpsie word vergemaklik deur die unieke diffusie- en transportvermoëns van die fluïed wat veral by die relatief hoë druk (73 atm) van sc-CO₂ die kohesiewe dispersiekragte oortref en die steurstowwe verplaas.

Die gevolgtrekking hierbo dat fisiese desorpsie die regenereringsmeganisme is, word verder gerugsteun deur die feit dat die proses met 'n Langmuir-tipe adsorpsie-desorpsie-isoterm wiskundig gemodelleer kon word en dat termodinamiese en kinetiese groothede wat vir sc-CO₂ regenerering bereken is en in Tabel 7.1 saamgevat word op geringe energievereistes dui soos wat vir 'n fisiese proses verwag word.⁴

Tabel 7.1 Termodinamiese en kinetiese groothede vir sc-CO₂ regenerering⁴

Grootheid	Numeriese Waarde
Desorpsie-entalpie (ΔH^0)	19.2 kJ/mol
Aktiveringsenergie (E_a)	10.1 kJ/mol
Aktiveringsentalpie ($\Delta H^\ddagger$)	8.0 kJ/mol
Aktiveringsvolume ($\Delta V^\ddagger$)	-24 mL/mol

Die aktiveringsenergie $E_a \sim 10$ kJ/mol (en ooreenstemmende aktiveringsentalpie $\Delta H^\ddagger \sim 8$ kJ/mol) is 'n tipiese waarde vir 'n diffusiebeheerde proses, in teenstelling met 'n verwagte waarde van minstens ~ 50 kJ/mol indien die regenerering 'n chemiese proses sou wees. Die groot negatiewe waarde van die aktiveringsvolume $\Delta V^\ddagger = -24$ mL/mol hou verband met die solvering van gedesorbeerde stowwe in die hoogs saamgeperste superkritieke fluïed.

7.3 Toekomstige eksperimentele werk

7.3.1 Elektronmikroskopie⁵⁻⁷

SEM (skandeerelektronmikroskopie) is nie die mees geskikte tegniek om te gebruik vir die oppervlakchemiese evaluering van geaktiveerde koolstof nie. Die rede hiervoor is dat daar, as gevolg van resoluiebeperkings, hoofsaaklik uitspraak gelewer word oor makroporieë, terwyl geaktiveerde koolstof hoofsaaklik oor mikroporieë beskik. Twee tegnieke wat waarskynlik beter resultate met geaktiveerde koolstof kan lewer is HRTEM (hoëresolusie transmissie-elektronmikroskopie) en TEM (transmissie-elektronmikroskopie). Die rede hiervoor is dat dié twee tegnieke hoër resolusies het (ongeveer 0.08 nm en 0.2 nm onderskeidelik) en dus mikroporieë beter kan waarneem.

7.3.2 Stikstof versus argon vir BET-bepalings van mikroporeuse stowwe⁸

Argon word bo stikstof verkies wanneer BET-bepalings uitgevoer word op stowwe wat grotendeels uit mikroporieë bestaan. Die feit dat argon 'n onaktiewe atoom is bied 'n voordeel tydens 'n BET-bepaling aangesien daar eerder atoom-oppervlak-wisselwerking is. Daarby is die argondruk waarby 'n gegewe porie gevul word hoër as met stikstof, sodat bepalinge akkurater uitgevoer kan word.

7.3.3 Ander tipes geaktiveerde koolstof

Hierdie ondersoek was beperk tot die tipe F300 geaktiveerde koolstof met 'n steenkoolbasis. Daar is egter verskeie ander tipes geaktiveerde koolstof met verskillende basisse waarvoor die resultate van hierdie studie nie sondermeer veralgemeen kan word nie.^{9,10}

Literatuurverwysings Hoofstuk 7

1. Zölfl, C., Supercritical fluid regeneration of exhausted granular activated carbon - potential application to water purification, Diplomarbeit: Potchefstroom, 1999.
2. Steenkamp, C.J.H., Die regenerering van nywerheidsbenutte geaktiveerde koolstof met superkritieke koolstofdiksied, M.Sc.-verhandeling, Potchefstroomse Universiteit vir CHO, 1998.
3. Activated carbon, reactivation and other purification technology from Chemviron Carbon: <http://www.chemvironcarbon.com>
4. Breet, E.L.J.; Steenkamp, C. J. H.; Steiner, R.; Zölfl, C.M., Supercritical Carbon Dioxide Regeneration of Exhausted Granular Activated Carbon Revisited. J. of Supercrit. Fluids, 2005.
5. Webb, P.A.; Orr, C., Analytical Methods in Fine Particle Technology, Micromeritics, 1997.
6. Rouzaud, J.N.; Clinard, C., Quantitative high-resolution transmission electron microscopy: a promising tool for carbon materials characterization, Fuel Processing Technology 77-78, 2002, p. 229-235.
7. Endo, M; Furuta, T; Minoura, F.; Kom, C.; Oshida, K.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M.S., Visualized observation of pores in activated carbon fibers by HRTEM and combined image processor, Supramolecular Science, Vol. 5, 3-4, 1998, p. 261-266.
8. Duber, S.; Rouzaud, J.N.; Clinard, C.; Pusz, S., Microporosity and optical properties of some activated chars, Fuel Processing Technology 77-78, 2002, p. 221-227.
9. Chemviron Carbon Technical Data Sheet for GAC Filtrasorb 300 and 400.
10. ChemQuest Product Data Sheet for CQ 006 & 106 Activated Carbon.

DANKBETUIGING

Ek wil graag my innige dank uitspreek teenoor die volgende persone en instansies:

Aan my skepper en hemelse Vader, want ek is tot alles in staat deur Hom wat my krag gee.

Pappa, Mamma en Thellies vir hulle liefde en belangstelling.

My man, Charl, vir sy aansporing en geduld dwarsdeur my studiejare aan die PUK en tydens die opskryf van my verhandeling.

Prof. E.L.J. Breet, vir die besondere wyse waarop hy hierdie projek gelei het en vir sy volgehou belangstelling nie net in my projek en verhandeling nie, maar ook in my as student.

Casper Steenkamp vir sy bydraes op grond van die ongelooflike kennis en ondervinding wat hy besit op die gebied van SFE.

Die Nasionale Navorsingstigting (NRF) vir 'n studiebeurs en die Sentrum vir Skeidingswetenskap en - Tegnologie (SST) aan die NWU (Potchefstroomkampus) vir finansiële steun.

Medestudente en dosente, in besonder Wilna, Kosie, Erik, Edith en Prof. Keizer vir hul aanmoediging en belangstelling.

Dr. Kobus Wagener vir sy ondersteuning, aansporing en insette tydens die opskryf van hierdie verhandeling.

Mnr. P. Gibson en Dr. Tracy Bromfield vir hul belangstelling en aansporing.