

## III. Évfolyam 2. szám - 2008. június

**Halász László**

Zrínyi Miklós Nemzetvédelmi Egyetem, egyetemi tanár  
[halasz.laszlo@zmne.hu](mailto:halasz.laszlo@zmne.hu)

**Vincze Árpád**

Zrínyi Miklós Nemzetvédelmi Egyetem, egyetemi docens  
[vincze.arpad@zmne.hu](mailto:vincze.arpad@zmne.hu)

**Solymosi József**

Zrínyi Miklós Nemzetvédelmi Egyetem, egyetemi tanár  
[solymosi.jozsef@zmne.hu](mailto:solymosi.jozsef@zmne.hu)

**Vass András**

Veszprémi Egyetem, Szerves Vegyipari Kutatóintézet

**Bucsky György**

Veszprémi Egyetem, Szerves Vegyipari Kutatóintézet

**Ujhidy Aurél**

Veszprémi Egyetem, Szerves Vegyipari Kutatóintézet

## ÚJ ELJÁRÁS KATONAI IMPREGNÁLT SZENEK ELŐÁLLÍTÁSÁRA

### *Absztrakt*

*A különböző ipari és katonai szűrőkben impregnált aktív szenet használnak a levegőben gáz és gőz állapotú káros anyagok kiszűrésére. A jelenleg alkalmazott impregnálási technológia során a környezetre káros, toxikus anyagokat is felhasználnak, a hagyományos impregnálási eljárásnak nagy az energiaigénye és gyakran a szén morfológiai tulajdonságai is kedvezőtlenül változnak az eljárás alatt. Egy új mikrohullámmal kombinált impregnálási eljárás és hőkezelési technológia került kifejlesztésre. Az új technológia hatékonyságát a katonai gázálarcokban alkalmazott NBC impregnált aktív szén előállítására bizonyította.*

*Impregnated activated carbon is used in different industrial and military air filters to remove dangerous vapours and gases from the air. The impregnation technologies generally are using some toxic material and the energy consumption is significant and sometimes changes the microstructure of activated carbon. A new impregnation method combined with the use of microwave and microwave*

*drying and heating treatment processes have been developed. The effectiveness of the new technology was proven preparing a good quality NBC impregnated activated carbon.*

**Kulcsszavak:** *aktív szén, impregnálás ~ activated carbon, impregnate*

## Bevezetés

A gázalarc szűrőbetétekben, nagyméretű levegőszűrő berendezésekben, a levegőben lévő gáz és gőz állapotú káros anyagok kiszűrésére aktív szenet illetve megfelelően impregnált aktív szenet használnak. Az impregnálás feladata, hogy a fizikai megkötés mellett kémiai reakciókkal elősegítse a káros anyagok ártalmatlanítását. Az impregnált szén klasszikus előállítási módszereiben, az impregnáló berendezésben az aktív szén az impregnáló oldattal adott érintkezési ideig keverik normál vagy csökkentett nyomáson. Az impregnálást követően szárítják termikus hőkezeléssel. A szárítást követően az impregnálószer összetételétől függő hőkezelési folyamat következik, amely az aktív szén felületén lévő impregnátum átalakítását segíti elő. Egy új eljárás került kialakításra mikrohullámú terek alkalmazásával.

## Új gyártási módszerek kidolgozása

Az impregnálási eljárások célja az adszorbensek tulajdonságainak módosítása. A módosítások hatása lehet:

- *Az aktív szén tulajdonságainak optimalizálása.* Az aktív szén egyes szerves és szervetlen vegyületeket katalitikusan oxidál. Ezt a tulajdonságot javítani lehet például KJ-os impregnálással.
- *Szinergizmus az impregnáló anyag és az aktív szén között.* Normál hőmérsékleten a kén a higanyt kéndiszulfid formában köti meg. Ha a kén aktív szénre viszik fel, a szulfidképződés alacsonyabb hőmérsékleten is végbemegy.
- *Az impregnálószer kémiai reakcióban vesz részt, amikor az aktív szén, mint pórusos hordozó játszik szerepet.* A foszforsavval impregnált aktív szén, például jól használható ammónia elnyelésére. Az impregnálási folyamatokat feloszthatjuk:
  - egyszeres impregnálási,
  - kétszeres impregnálási,
  - többszörös impregnálási folyamatokra. (Az utóbbi eljárások elsősorban a katonai aktív szén előállításakor használatosak.)

Az impregnálás általában három lépésből áll:

1. Itatás - az aktív szén kezelése az oldott impregnálószerrel
2. Szárítás - az oldószer eltávolítása tömegállandóságig történő szárítással.
3. Utó(hő)kezelés - az impregnátum átalakítása hőkezeléssel.

## Az aktív szén *intenzív* kezelése az oldott impregnáló szer(ek)kel

### 1. Itatás

Célkitűzés: a feladatorientáltan kiválasztott (eredet, kémiai összetétel, szemcseméret, felületi és pórus tulajdonságok, stb.) aktív szénrel, az ugyancsak célorientáltan meghatározott minőségű, oldott komponensek megfelelő mennyiségű és struktúrájú megkötése.

Ez a folyamat valójában egy *kontakt adszorpció*, a folyadékban oldott anyagok adszorpciója. Ilyen feladatra, a diffúziós vegyipari műveletek előírásai szerint, leggyakrabban szakaszos,

vagy félfolyamatos működésű, álló(rögzített)ágyas és/vagy fluidizált ágyas adszorbereket használnak. A műveletben, az egyensúly elérésével szemben, ellenállások jelentkeznek:

1. Az egyes adszorbens részecskéket körülvevő folyadékban az oldott anyag átvitelével szemben keletkező lamináris folyadékfilm ellenállás, ami jelentősen csökkenthető intenzív keveréssel létrehozott turbulens áramlással.
2. Diffúziós ellenállás a szilárd adszorbens pórusaiban levő folyadékban, amely akkor lép fel, amikor az oldott anyag a részecske külső felületéről a pórusok belső felülete felé diffundál, ahol végül adszorbeálódik. (A pórusokban levő folyadékot nem befolyásolja a részecskét körülvevő folyadék turbulenciája, nem áramlik, ezért benne az oldott anyag átvitele *molekuláris diffúzió* útján megy végbe. A diffúzió útja viszonylag hosszú és tekervényes, sebessége „szerkezet” érzékeny, függ az adszorbens megkötési tulajdonságaitól, a kialakuló kapilláris nyomásoktól, az oldott anyag molekuláris tulajdonságaitól, annak koncentrációjától, az oldat sűrűségétől, viszkozitásától, felületi feszültségétől stb.)
3. Az ellenállás magával az adszorpcióval szemben, ami akkor lép fel, ha az adszorbeálódó molekuláknak a felület őket megkötő pontjára történő érkezése és az adszorpció megtörténe között véges idő telik el, például amiatt, mert az oldott anyag molekuláinak e felülethez viszonyítva megfelelő irányba kell beállniuk.

Adott rendszer és adszorbens esetén sem a 2. sem a 3. típusú ellenállást nincs módunkban befolyásolni.

Az oldott komponenseket tartalmazó impregnáló folyadékkal történő aktív szén kezelés a perkolálás speciális esete. Ennek alapján, a feladatra célszerűen egy félfolyamatos működésű, álló és/vagy fluidizált ágyas aktív szén adszorbent célszerű használni, ahol az impregnáló oldat adott ideig tartó és adott térfogatáramú recirkulációs áramoltatásával lehet biztosítani a szemcsés halmaz optimálisan szükséges turbulens kevertségét. (Az álló és/vagy fluidizált ágyas áramlási állapotok közötti választást vagy kombinált alkalmazást, kísérleti vizsgálatokkal kell megalapozni, figyelemmel a szén-szemcsék nem kívánt porlódására is.)

A kialakított impregnálási eljárás alapvető újdonsága az, hogy az oldott anyag adszorpciója során az *adszorbens szemcsék lokális hőmérsékletét ciklikusan változtatva* - adott frekvenciájú és teljesítményű *mikrohullámú erőter időközönkénti alkalmazásával* - magasabb értéken tartjuk, mint a recirkuláltatott és állandó értékre hűtötten használt impregnálószer tartalmú folyadékét. A lokálisan létrehozott mikrohullámú felmelegítésre, az adszorbensnek az oldott anyagtól és oldószertől eltérő dielektromos tulajdonsága ad lehetőséget. Ezzel elérhető, hogy a diffúziós sebesség szerkezet-érzékeny ellenállása csökkenthető legyen a lokális hőmérséklet növelésével vélelmezhetően és különösen még a kapilláris belsejében is. Az oldatnak, a recirkuláció során történő állandó visszahűtése azért szükséges, hogy a szemcse felületéről a hűtés minél gyorsabban éreztesse hatását a szemcse belsejére, biztosítva ezzel, hogy a lehetőleg minél rövidebb ideig tartó, rövid ciklusú mikrohullámú fűtést lokálisan gyors lehűlés kövesse. A rövid ciklusidejű és váltakozó hőközlés és hőelvonás, a pórusokon belüli ellenállást nemcsak a molekuláris diffúzió sebességének növelésével csökkenti, hanem a *kapilláris nyomás ingadoztatásán* keresztül is kedvező hatást gyakorol az impregnálószer „ítatásának” intenzitására.

A ciklikusan alkalmazott mikrohullámú energiaközléssel kombinált, recirkulációs, hűtött folyadékárammal működtetett álló és/vagy fluidizált ágyas áztató adszorber alkalmazása a következő előnyökkel jár.

- gyorsabb anyag átalakítás, rövidebb műveleti idő
- intenzív, aprítódás mentes áramlási viszonyok,
- váltakozó, szelektív és lokális melegítés és hűtés, az anyagi minőség függvényében,
- jól ellenőrizhető folyamatirányítás, gyors és hatékony beavatkozás,
- tiszta, hulladékmentes energiaforrás,
- környezetbarát, anyagtakarékos, hulladékszegény technológiai megoldás.

### **Egy nagylaboratóriumi méretű, ~ 5 kg/h aktívszén kapacitásra vonatkozó gyártástechnológia kidolgozása**

*A kísérleti berendezés (1. ábra) félfolyamatos, álló és/vagy fluidizált ágyas, recirkulációs folyadékárammal működő, cserélhető rétegtartó-betétes adszorber. A berendezés további részei a cirkulációs szivattyú és a nyomóköri hűtő, amivel az állandó koncentrációjú recirkulációs folyadékáram folyamatosan és hőfokszabályzottan hűthető. Az adszorbens mikrohullámú besugárzására alkalmazott energia nagysága és hullámhossza - előzetes kísérleti vizsgálatokkal megalapozottan - állandó, csak az energiaközlés ciklusideje változó. A cirkulációs kör része még az aktívszén-réteg esetleges kopását eltávolító szűrő is. A berendezés megfelelő műszerezéssel ellátott.*



1. ábra: Félüzemi mikrohullámú impregnáló berendezés

## **Impregnált aktív szenek mikrohullámú szárítása és utó(hő)kezelése**

### **2. Szárítás**

Az impregnálás itatási lépése után, az impregnáló oldatból kiszűrt (pl. lecsurgatott vagy centrifugázott) aktív szenet szárítási eljárásnak kell alávetni. Ennek során el kell távolítani a felületen fizikailag megtapadt, továbbá az aktív szén pórusaiban kemoszorpcióval megkötött vizet.

A szárítási folyamat különféle eljárásokkal és berendezésekkel történhet, így mikrohullámú kezeléssel is.

Az impregnált aktív szén mikrohullámú szárítása - és hőkezelése is - különleges feladatot jelent. A mikrohullámú térben a felvett és a minta által hővé alakult energiát az elektromos térerő és frekvencia mellett - a minta dielektromos állandója határozza meg. Az impregnált aktív szén egy igen összetett anyagi rendszer, mivel adott származású és aktiválású szénből, az impregnálás során felvitt fém-sók keverékéből, esetleg szerves vegyületekből és vízből áll. A szárítás során a víz eltávozásával megváltozik az anyagi minőség, részben a víz mennyiségének csökkenése, részben a korábban oldott sók felületen történő beszáradása miatt. Ennek következtében a minta dielektromos állandója, a felvett és hővé alakult energia, valamint a mintában kialakuló hőmérséklet is megváltozik. Bonyolítja a helyzetet, hogy a minta dielektromos állandója még a hőmérséklet függvényében is nő, vagy csökken.

A mikrohullámú szárítás során a gyors hőmérséklet emelkedés miatt a minta környezetében a relatív páratartalom gyorsan megnő, a szárítás hatásossága miatt ezt inert gázárammal folyamatosan el kell távolítani, másként a szárítási idő nem fog jelentősen csökkenni, így a mikrohullámú szárítási művelet végül is kombinált szárításnak is tekinthető.

### **3. Hőkezelés**

A hőkezelés az impregnált aktív szénre felvitt nehézfém-sók hő hatására történő kémiai átalakítása, olyan vegyületekké, amelyek elősegítik, vagy végrehajtják a veszélyes anyagok ártalmatlanítását.

Ez a folyamat is elvégezhető termikusan hőközléssel, egy megfelelően megválasztott berendezésben, de mikrohullámú energiaközléssel is.

A szárítás során a már felsorolt tényezőkhez egy további, lényeges elem kapcsolódik, nevezetesen az, hogy a hőkezelés során kémiai változás is bekövetkezik. Ez a változás a szárítás során felsoroltakhoz képes sokkal jelentősebb, mivel a minta dielektromos állandójában a legnagyobb változást okozza. A kémiai átalakulás az esetek többségében az  $\text{AgNO}_3$ , és a  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  átalakulása  $\text{Ag}_2\text{O}$  és  $\text{CuO}$  anyagokká. Az átalakulás ionos anyagokból nemionos anyagokat eredményez, ami a dielektromos állandó lényeges változását eredményezi. Az átalakulás időreakció, ennek során a dielektromos állandó is időben változik, ezzel időben változik a hővé alakult energia és a kialakuló hőmérséklet is. A mikrohullámú energia közlés során elvileg nem várható semmi olyan atermikus hatás, amely megváltoztatná a kémiai átalakulás termékeit. A mikrohullámú energiaközlés sajátosságából eredően a termikus átalakításhoz képest várhatóan sokkal gyorsabb lesz az átalakulás, azaz csökken a reakcióidő, az átalakulás a minta teljes tömegében egyszerre játszódik le. Megtörténhet, hogy a minta dielektromos állandójának változása - akár a minőség változás, akár pozitív hőmérsékletfüggés miatt - drasztikusan megnövekszik, aminek következménye a hirtelen hőmérséklet megfutás (run away) lehet.

A mikrohullámú energia alkalmazása az impregnált aktív szenek előállításánál akkor igazán előnyös, ha szárítás után hőkezelés is szükséges, mert ebben az esetben a két folyamat összevonható és egy berendezésben elvégezhető. A mikrohullámú energiaközlés a következő előnyökkel jár.

- gyorsabb anyag átalakítás, rövidebb műveleti idő,

- teljes tömegű melegítés, nincs falhatás,
- szelektív melegítés az anyag minőség függvényében,
- a jól ellenőrizhető folyamatirányítás gyors és hatékony beavatkozás,
- kisebb készülék, folyamatos üzemvitel,
- energia megtakarítás,
- tiszta, hulladékmentes energiaforrás,
- környezetbarát, hulladékszegény technológiai megoldás.

A 2. ábra mutatja a mikrohullámú szárító és hőkezelő berendezést



2 ábra: Mikrohullámú szárító és hőkezelő berendezés

### **Az új technológia alkalmazása katonai impregnált aktívszén előállítására**

A katonai gázálcokban, mobil és stabil légszűrőkben mérgező harcanyagok elnyelésére alkalmas impregnált aktív szeneket használnak. Ezek a szenek ezüst-, réz-, cinksókkal itatott szenek.

### **A kísérletekben használt aktívszén jellemzői, az itató oldatok összetétele**

Az alapszén megkövetelt jellemzői :

BET-felület (min.):	1200 m <sup>2</sup> /g
Pórustérfogat (min)	0,9 cm <sup>3</sup> /g

Szilárdság (min.)	0,99 %
Szemcseméret:	<1,5 mm 5% 1,5...2,5 mm 80%, >2,5 mm 15%
Nedvességtartalom: (max)	2%
Gyulladási hőmérséklet (min)	330 °C
Hamutartalom (max)	4%

A kísérletekben használt szén a Silcarbon 08.

Az impregnáló fürdő összetétele és elkészítése

59,5 m/m %	ioncserélt, aktív szénen klorid-ion mentesített vízhez hozzáadtunk
5,1 m/m%	szilárd $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ –ot, majd ennek feloldódása után
7,7 m/m%	25%-os tömény (0,91 g/ml sűrűségű) $\text{NH}_4\text{OH}$ oldatot, majd ebben
2,1 m/m%	szilárd $\text{ZnCO}_3$ –ot oldottunk fel. Ezt követően hozzáadtunk további
19,3 m/m%	25%-os tömény (0,91 g/ml sűrűségű) $\text{NH}_4\text{OH}$ oldatot, majd ebben
6,1 m/m%	szilárd $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ – ot oldottunk fel. Végül a legkevesebb,
0,2 m/m%	szilárd $\text{AgNO}_3$ beoldása következett, egy célszerű méretű zárt edényben, a vonatkozó munka- és egészségvédelmi előírások szigorú betartása mellett.

A kapott, impregnált aktív szén jellemzői:

BET felület	1000 m <sup>2</sup> /g
Rézoxid tartalom:	6,5%,
Ezüstoxid tartalom	0,1%
Cinkoxid tartalom	1,8%

### Impregnálási és hőkezelési kísérletek

Az impregnálási és hőkezelési kísérleteket a félüzemi impregnáló és a kísérleti hőkezelő mikrohullámú berendezésekkel végeztük. A munka során a kitűzött cél a kereskedelemben kapható legjobb minőségű katonai impregnált aktívszénnel (például a Pleisch NBC-T-vel) azonos tulajdonságú szén előállítása, amelyik nem tartalmaz krómot. Az impregnálás során a következő feladatokat kellett megoldani:

1. Az impregnálási folyamat ismétlési számának meghatározása,
2. Az alkalmazandó impregnáló oldat összetételének optimalizálása
3. A szárítási paraméterek meghatározása (időtartam, hőmérséklet).

Az elkészült minták alap minősítése a felvitt fém mennyiség, továbbá a BET-felület és a HCN elnyelő-képesség meghatározásával történt. Amelyik minta megközelítette a követelményekben megszabott értékeket, arra a mintára nézve optimalizáltuk a hőkezelési technológiát és a kapott anyagot további elnyelőképesség vizsgálatoknak vetettük alá.

### A felvitt fém mennyiségének meghatározása

A felvitt fém mennyiségét két módszerrel határoztuk meg, az egyikben 1:1 hígítású salétromsavval leoldást végeztek, a második módszerben mikrohullámú roncsolóban elroncsolták a szénvázat, és a maradékból határozták meg a fém mennyiségét.

Néhány vizsgálati eredményt tartalmaz a következő táblázat:

1. táblázat: Aktívszén minták fémtartalom vizsgálata

Kód		06-228/10	06-228/11	06-228/12	06-228/13
Minta jele		2006.06.13. 1	2006.06.13. 3	2006.06.13. 377/119-T	2006.06.13. 377/119-IV
A minta előkészítés kezdete:		2006.06.14.			
A vizsgálat befejezésének ideje:		2006.06.19.			
Ag	mg/kg	171	128	131	128
Cu	mg/kg	38800	35100	42400	43000
Zn	mg/kg	10200	8240	11000	9450

A roncsolásos vizsgálat megbízható eredményeket szolgáltatott réz és cink esetében, a kimutatott ezüst mennyiségét kissé kevésnek találtuk az oldatba bevitt ezüst mennyiségéhez képest. A probléma megvizsgálására egyrészt megvizsgáltattuk a K5M impregnált szén fémtartalmát, másrészt elemeztettük az impregnáló oldatokat. A K5M esetében az elemzés megbízhatónak bizonyult. Az oldatok elemzésének eredményei azt mutatták, hogy a módszer megbízható.

### A HCN elnyelő-képesség vizsgálata

A vizsgáló berendezés a 3.sz. ábrán bemutatott séma alapján működik.

#### Nedvesítés:

A vizsgáló oszlopba bemért ismert tömegű mintán 75-80% relatív páratartalmú levegőt áramoltatunk addig, míg az oszlopról lejövő levegő páratartalma el nem éri a 70%-t. A légforgalom 1,5 liter/perc.

#### Exponálás:

Az előnedvesített mintán ciánsavat tartalmazó nitrogén gázt áramoltatunk át és mérjük az oszlop kimenetén a ciánsav koncentrációt.

A palack hitelesített HCN koncentrációja:

2,028 mg/m<sup>3</sup> ±5% , 1013 mbar, 273,15 K = 1887 ppm

Bemeneti koncentráció:

A környezeti hőmérséklet és nyomás függvénye, 32°C-on, 1013 mbar:

1,689 mg/m<sup>3</sup> ±5% ~ 1689 ppm

Bemeneti áramlási sebesség: ~ 1,5 lpm

Az áttörési szakaszra az un. Wheeler – Jonas egyenletet illesztettük:

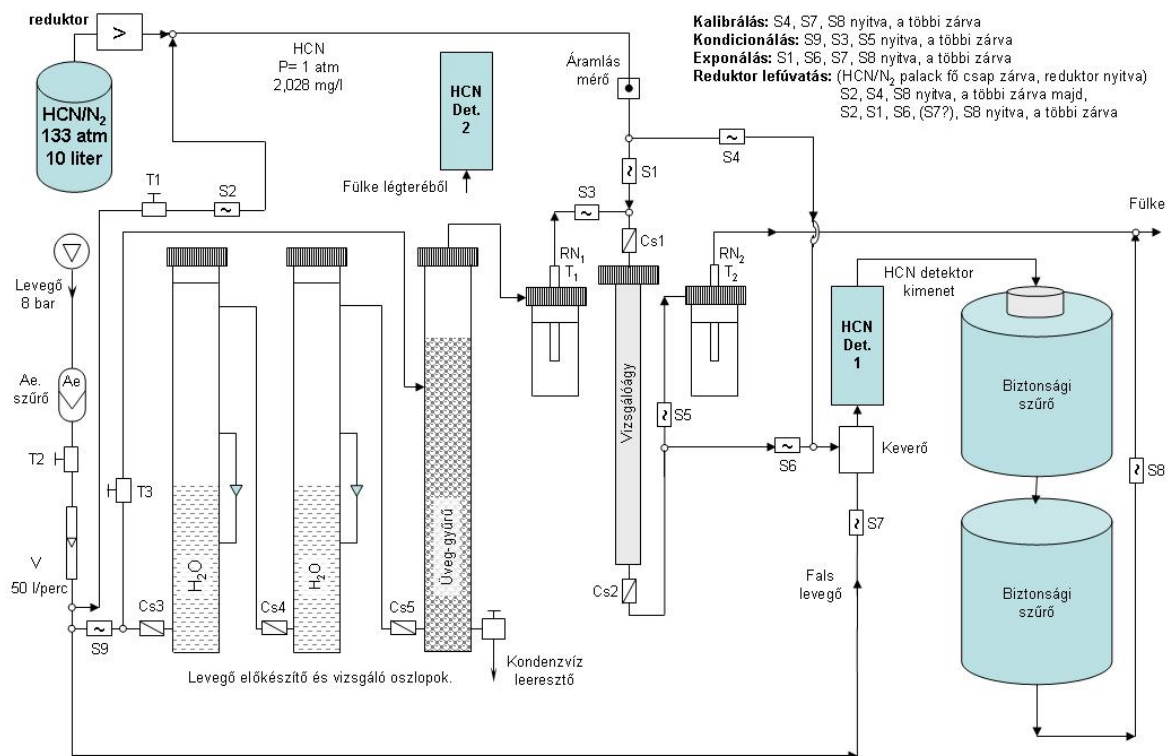
$$t_b = \frac{M \cdot W_e}{Q \cdot C_{BE}} - \frac{\rho_b \cdot W_e}{k_v \cdot C_{BE}} \ln \left( \frac{C_{BE} - C_{KI}}{C_{KI}} \right)$$

Ahol:

- $t_b$  : a  $C_{KI}$  koncentrációhoz tartozó áttörési idő (min)
- $M$ : a minta tömege (g)
- $Q$  áramlási sebesség (cm<sup>3</sup>/min)



- $C_{BE}$ : bemeneti koncentráció ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
- $C_{KI}$ : bemeneti koncentráció ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
- $\rho_b$ : szénágy sűrűsége ( $0,46 \text{ g}/\text{cm}^3$ )
- $k_v$ : adszorpció sebességi együttható ( $\text{min}^{-1}$ )
- $W_e$ : egyensúlyi adszorpció kapacitás ( $\text{g}/\text{g}_{\text{szén}}$ )



3. ábra: A ciánsav penetrációt vizsgáló berendezés

A technológia és a receptúra optimalizálását követően előállított impregnált aktív szén jellemzőit mutatja a 2. sz. táblázat.

2. táblázat: Az optimált összetételű Sovcarbon NBC és a Pleisch NBC-T K1 jellemzői.

Pleisch NBC-T K1		Sovcarbon NBC	
• Szemcseeloszlás:			
0,5 – 1,0 mm	4%		5%
1,0 – 1,5 mm	81%		82%
1,5 – 2,0 mm	9%		7%
2,0 – 2,5 mm	3%		6%
• rézoxid tartalom	6,50%		5,7%
• cinkoxid tartalom	1,80%		1,7%
• ezüstoxid tartalom	0,06		0,04%
• Benzol elnyelő-képesség	0,081 g/g		0,128 g/g
• Széntetraklorid elnyelő-képesség	0,053 g/g		0,178 g/g
• Cián-hidrogén elnyelő-képesség	0,028 g/g		0,27 g/g

A táblázat adatai azt mutatják, hogy az új mikrohullámú eljárással előállított Sovcarbon minőségi mutatói hasonlóak a Pleisch-NBC szénéhez.

## **Felhasznált irodalom**

- [1] Bucskey Gy. Halász L, Solymosi J. Ujhidy A., Vass A., Vincze Á:  
Eljárás és berendezés adszorbensek mikrohullámmal kombinált nedves impregnálására.  
P0401518 sz. Szabadalmi bejelentés, 2004.