

Invenția se referă la procedeele de obținere a cărbunelui activ din coajă de nucă și de modificare chimică a lui și poate fi aplicată pentru obținerea adsorbantilor, utilizați la epurarea apelor reziduale, a gazelor, la decolorarea lichidelor și în medicină pentru detoxicarea organismului uman.

Sunt cunoscute procedee de obținere a cărbunelui activ din diverse deșeuri vegetale inclusiv din coji de nuci, care include fărâmițarea cojilor sâmburilor de fructe și de nuci din care se separă fracția 2-4 mm, se impregnează cu acid ortofosforic concentrat în raport 1.0:(1.3...1.5) și se malaxează timp de 45013350 ore, apoi se activează la temperatura de 300...500°C în decurs de 2...4 ore, se neutralizează cu o soluție de hidroxid de potasiu. Cărbunele activ se separă prin centrifugare, se spală cu apă demineralizată și se usucă la temperatura de 105...110°C [1].

Cărbunii activi astfel obținuți, deși sunt obținuți din materie primă foarte accesibilă – deșeuri, subproduse vegetale, nu întotdeauna posedă valori ale caracteristicilor necesare pentru diverse aplicări, de exemplu, mărimea suprafeței specifice și o activitate catalitică semnificativă.

Metodele cunoscute de modificare chimică a cărbunilor activi nu duc la o creștere a suprafeței specifice a adsorbantului concomitent cu sporirea activității catalitice a acestuia.

Este cunoscut procedeul de modificare a cărbunelui activ prin tratare cu soluție ce conține metilolmelamină și uree, care include impregnarea a 20 g cărbune activ cu 50 ml soluție ce conține metilolmelamină, timp de 24 ore, la temperatura camerei. În continuare această mostră a fost încălzită până la 850°C, timp de 2 ore în sobă electrică la 850°C, timp de 5 min, apoi răcită până la temperatura camerei, în curent de azot [2].

Neajunsul acestui procedeu de modificare chimică a cărbunelui activ cu introducerea heteroatomilor de azot este că procedeul necesită utilizarea a mai multor reagenți, ceea ce este costisitor și nu prea comod din punct de vedere tehnologic. În plus, cărbunele activ astfel modificat are o mai mică suprafață specifică și nu manifestă o activitate catalitică notabilă.

Problema pe care o rezolvă actuala invenție constă în elaborarea unui procedeu de obținere a cărbunelui activ din coji de nuci, care poate fi modificat chimic prin impregnare doar cu un singur reagent și la temperatura camerei, obținându-se în final un produs cu o suprafață specifică sporită și cu proprietăți catalitice.

Esența invenției constă în faptul că se propune procedeul de obținere a cărbunelui activ din coajă de nucă include mărunțirea cojilor de nucă, separarea fracției de 2...4 mm, care se tratează cu acid ortofosforic concentrat 87% în raport, respectiv, de 1:4 timp de 2...15 zile la temperatura camerei cu amestecarea periodică, urmată de uscarea la temperatura de 80...100°C timp de 12...16 ore. Apoi granulele de materie primă se activează timp de 5...7 ore la temperatura de 380...410°C, se neutralizează cu o bază alcalină până la pH 7, după care amestecul se răcește până la temperatura camerei și se înlătură faza lichidă prin centrifugare, iar cărbunele activ obținut se spală cu apă demineralizată și se usucă la temperatura de 120°C până la o masă constantă.

Și se propune procedeele de modificare chimică a cărbunelui activ obținut include oxidarea lui cu peroxid de hidrogen de 30% în raport, respectiv, de 1:(9...12) timp de 60...80 ore, tratarea produsului obținut cu KOH de 1%, neutralizarea cu HCl 0,1N, spălarea cu apă demineralizată, uscarea la temperatura de 100...105°C, tratarea cu melamină sau 2-aminopiridină în raport, respectiv, de 1:(20...50) la temperatura camerei timp de 72...96 ore, spălarea produsului obținut cu apă demineralizată și uscarea lui la temperatura de 100...105°C până la o masă constantă.

Rezultatului invenției constă în obținerea unui cărbune activ din coji de nuci, care pe lângă aplicațiile uzuale pentru cărbunii activi, poate fi modificat chimic prin oxidare și impregnare doar cu un singur reagent la temperatura camerei având în rezultat o creștere considerabilă a suprafeței specifice și a volumului supermicroporilor adsorbantului modificat și apariția unei activități catalitice semnificative pentru unele reacții, care lipsesc total la mostrele de cărbune activ inițial CAN-7 și la CAN-7 oxidat cu peroxid de hidrogen.

Invenția se explică prin figurile 1 și 2 care reprezintă:

- fig. 1, dependența chemiluminiscentei de timp t (sec) pentru diferite mostre de cărbune activ: CAN-7 inițial (■); CAN-7 oxidat cu H_2O_2 (●); CAN-7 oxidat cu H_2O_2 și impregnat cu melamină (2,25% N) (▲); CAN-7 oxidat cu H_2O_2 și impregnat cu melamină (5,15% N) (▼);

- fig. 2, cinetica descompunerii peroxidului de hidrogen pe cărbunii activi: CAN-7 oxidat cu H_2O_2 (■); CAN-7 oxidat cu H_2O_2 și impregnat cu melamină 2,25% N (●).

În tabelul de mai jos sunt prezentate datele referitoare la parametrii de structură a mostrelor de cărbuni activi: CAN-7 intact; CAN-7 oxidat cu peroxid de hidrogen; CAN-7 oxidat cu peroxid de hidrogen și impregnat cu melamină (2,25% N); CAN-7 oxidat cu peroxid de hidrogen și impregnat cu 2-aminopiridină.

Tabel

Parametrii de structură a cărbunilor activi

Tipul de cărbune activ	W_{01}	W_{02}	E_{01}	E_{02}	X_{01}	X_{02}	V_s	V_{me}	S_{me}	S_{sp}
	cm^3/g		kJ/mol		nm		cm^3/g		m^2/g	
CAN-7 intact	0.24	0.16	15.72	6.49	0.64	1.54	0.64	0.24	210	725
CAN-7 oxidant cu H_2O_2	0.32	0.14	13.05	6.17	0.77	1.62	0.71	0.25	240	722
CAN-7 oxidant cu H_2O_2 impr. melam.	0.28	0.22	12.56	6.95	0.80	1.44	0.76	0.26	260	913
CAN-7 oxidant cu H_2O_2 impr. 2-aminopiridină	0.28	0.13	10.95	6.05	0.91	1.65	0.70	0.29	230	790

unde W_{01} este volumul microporilor W_{02} – volumul supermicroporilor (cm^3/g), E_{01} și E_{02} sunt energiile microporilor și a supermicroporilor respectiv, X_{01} și X_{02} sunt semilărgimile microporilor în formă de fisuri și a supermicroporilor respectiv, V_s – volumul sumar sorbtiv, V_{me} – volumul mezoporilor, S_{me} – suprafața mezoporilor, S_{sp} este suprafața specifică a mezoporilor.

Din datele tabelului rezultă în primul rând că impregnarea cărbunelui activ CAN-7 oxidat, cu melamină duce la creșterea substanțială a suprafeței specifice a adsorbantului a mostrei de cărbune CAN-7 oxidată și impregnată cu 2-aminopiridină. La fel se constată o creștere semnificativă a volumului supermicroporilor (W_{02}), a energiei caracteristice a supermicroporilor (E_{02}) în mostra de cărbune CAN-7 oxidată și impregnată cu melamină. Creșterea suprafeței specifice a adsorbantului modificat se explică prin faptul că melamină având în structura sa trei grupe aminice interacționează la temperatura camerei u grupele carboxilice de pe suprafața cărbunelui activ oxidat formând compuși. Acest proces se produce doar în supermicroporii mari și mezopori, deoarece în micropori, din cauza dimensiunilor lor prea mici la oxidarea cărbunelui nu se formează grupe carboxilice. Interacțiunea moleculelor de melamină, și posibil și a moleculelor de 2-aminopiridină cu grupele – COOH are loc astfel, încât în supermicroporii mari și în mezopori se formează o a doua porozitate și dimensiunile unor asemenea „pori” vor depinde de densitatea reparației grupelor carboxilice pe suprafața adsorbantului. În orice caz ureea având în structura ei două grupe aminice este capabilă de a forma structuri capilare în care se pot alcați, formând compuși de includere, fără ca însă să existe vre-o interacțiune chimică între ele [Физер Л., Физер М. Реагенты для органического синтеза. Т. II, Москва, 1970, Мир, с. 316]. Anume în această structură poroasă are loc adsorbția suplimentară a vaporilor de benzen-fapt ce duce la creșterea suprafeței specifice a adsorbantului oxidat și impregnat ulterior cu melamină. Același fenomen se atestă și în cazul mostrei de cărbune activ CAN-7 oxidat cu peroxid de hidrogen și impregnat cu 2-aminopiridină.

Aceste schimbări a parametrilor de structură, în special, a mostrei de cărbune activ oxidat și impregnat cu melamină duce la apariția activității catalitice ale acesteia.

În fig. 1 este prezentată dependența chemiluminiscenței (în unități convenționale) de timp t (sec) pe mostrele de cărbuni activi studiați.

Din datele prezentate în fig. 1 rezultă că mostră de cărbune activ CAN-7 oxidată și impregnată cu melamină (2,25% N) prezintă activitate catalitică pronunțată.

Altă demonstrație a manifestării activității catalitice a acestui cărbune activ modificat sunt datele ilustrate în fig. 2, în care este prezentată dependența descompunerii peroxidului de hidrogen în timp pe cărbunii activi CAN-7 oxidat cu peroxid de hidrogen și pe CAN-7 oxidat de hidrogen și impregnat cu melamină (2,25% N).

Exemple de realizare a invenției

Exemplul 1

Cojile de nuci au fost mărunțite și fracționate. A fost selectată fracția 2-4 mm. Materia primă și fracționată a fost tratată cu acid ortofosforic concentrat 87% în raport de masă 1:4. Timpul de tratare nu mai puțin de 48 ore, dar până la 15 zile cu amestecare periodică. În continuare amestecului a fost tratat termic în creuzet de porțelan la temperatura de 80...100°C timp de 14 ore. După uscare granulele de materie primă s-au separat.

Activarea a fost efectuată în reactor de inox. marca 12X18N10T. Temperatura de activare – 380...410°C. Timpul de activare – 6 ore. Apoi conținutul se neutralizează cu hidroxid de potasiu până la pH-ul 7. După neutralizare amestecul se răcește până la temperatura camerei și se centrifughează pentru a înlătura faza lichidă – soluția de săruri. Apoi cărbunele activ obținut se spală cu apă demineralizată și se usucă la $t=120^\circ\text{C}$ până la masă constantă.

Exemplul 2

Cărbunele activ CAN-7 obținut astfel cum e descris în exemplul 1 a fost oxidat cu peroxid de hidrogen.

10 g de cărbune activ CAN-7 fracționat a fost tratat cu 100 ml peroxid de hidrogen de 30% timp de 72 ore. După separare de soluție cărbunele activ a fost tratat cu KOH de 1% pentru înlătura substanțele humice ce se formează în urma procesului de oxidare a adsorbantului. Apoi soluția a fost neutralizată cu HCl 0,1N. În continuare soluția a fost tratată cu apă demineralizată până la dispariția completă a ionilor de clor, și în sfârșit după de soluție cărbunele activ astfel oxidat a fost uscat la $t=100-105^\circ\text{C}$ până la masă constantă.

Concentrația grupelor carboxilice pe suprafața cărbunelui activ CAN-7 astfel oxidat a constituit 1.62 mg-equiv./g.

Exemplul 3

3 g cărbune activ CAN-7 oxidat cu peroxid de hidrogen a fost tratat cu 100 ml soluție saturată de melamină timp de 72 ore, la temperatura camerei. După separare de soluție cărbunele activ astfel modificat a fost tratat cu apă demineralizată pentru a înlătura surplusul de melamină de pe suprafața cărbunelui activ CAN-7 oxidat și modificat cu heteroatomi de azot. În continuare această mostră de adsorbant a fost separată de soluție și uscată la $t=100-105^\circ\text{C}$ până la masă constantă.

Conținutul de azot din datele de microanaliză a constituit 2.25%.

Exemplul 4

3 g cărbune activ CAN-7 oxidat cu peroxid de hidrogen a fost tratat cu 150 ml soluție saturată de melamină timp de 96 ore, la temperatura camerei. După separare de soluție cărbunele activ astfel modificat a fost tratat cu apă demineralizată pentru a înlătura surplusul de melamină de pe suprafața cărbunelui activ CAN-7 oxidat și modificat cu heteroatomi de azot. În continuare această mostră de adsorbant a fost separată de soluție și uscată la $t=100-105^\circ\text{C}$ până la masă constantă.

Conținutul de azot din datele de microanaliză a constituit 5.15%.

Exemplul 5

3 g cărbune activ CAN-7 oxidat cu peroxid de hidrogen a fost tratat cu 100 ml soluție saturată de 2-aminopiridină timp de 72 ore, la temperatura camerei. După separare de soluție cărbunele activ astfel modificat a fost tratat cu apă demineralizată pentru a înlătura surplusul de 2-aminoăiridină de pe suprafața cărbunelui activ CAN-7 oxidat și modificat cu heteroatomi de azot. Apoi această mostră de adsorbant a fost separată de soluție și uscată la $t=100-105^{\circ}\text{C}$ până la masă constantă.

Conținutul de azot din datele a constituit 2.38%.