

Invenția se referă la procedee de modificare a structurii poroase a cărbunilor activi impregnați cu Cu(II) și la utilizarea acestora pentru purificarea prin oxidare catalitică a apelor subterane de hidrogen sulfurat și sulfuri.

Sunt cunoscute diverse procedee de obținere a cărbunilor activi din surse de materie primă regenerabilă, din sămburi de migdal [1-4], din diverse subproduse vegetale [5-7] și din alte produse, care are o structură poroasă bine pronunțată. Aceste procedee de obținere a structurii poroase, ca de altfel, și altele descrise în literatura de specialitate, prevăd cheltuieli mari de energie, temperaturi ridicate (400...1300°C), fie că structurile poroase se obțin prin metode fizico-chimice, chimice sau mixte. În procesele catalitice, atunci când în calitate de suport catalitic este utilizat cărbunele activ, se recomandă, reeșind din datele prezentate în literatura de specialitate, ca ponderea porilor cu dimensiuni mai mari să fie predominantă, așa încât să asigure o accesibilitate sporită la interfață a substanțelor reagent. Acest scop poate fi atins prin modificarea structurii poroase a cărbunelui activ, deja formate, în însăși procesul catalitic de adsorbție/oxidare a hidrogenului sulfurat, dacă acest procedeu este posibil.

Este cunoscut procedeele de modificare a structurii poroase a cărbunelui activ modificat SC-4 după adsorbție/oxidare a hidrogenului sulfurat în stare gazoasă, așa încât, în urma procesului suprafața și volumul microporilor se micșorează semnificativ de la 122 m²/g la 21 m²/g și de la 0,051 cm³/g la 0,009 cm³/g respectiv [8]. Autorii explică acest rezultat prin pătrunderea în structura poroasă a sulfului nativ ce se obține în urma procesului de adsorbție/oxidare a hidrogenului sulfurat.

Neajunsul acestui procedeu constă în formarea în procesul de adsorbție/oxidare a sulfului, care pătrunzând în structura poroasă a cărbunelui modificat "otrăvește" catalizatorul, așa încât, se diminuează drastic activitatea lui catalitică.

Alt procedeu [9] se referă la tratarea fibrelor de carbon activate în plasmă de oxigen la temperaturi joase. În urma procesului are loc modificarea structurii poroase a fibrelor de carbon și anume: are loc creșterea suprafeței specifice și a volumului microporilor cu 10%. Un astfel de adsorbant după tratare nu poate fi utilizat ca suport catalitic datorită faptului, că creșterea suprafeței specifice înseamnă creșterea volumului microporilor, care diminuează eficiența catalizatorului, datorită micșorării accesibilității substanțelor reagent.

Cea mai apropiată soluție de invenția propusă este procedeele de modificare a structurii poroase a cărbunelui activ în sistemul cărbune activ–hidrogen sulfurat–oxigen–apă [10]. Mediul apos are un rol cheie în diminuarea drastică a suprafeței specifice a adsorbantului în condițiile procedeeului. În timp de 2 ore, în urma procesului de adsorbție/oxidare a hidrogenului sulfurat, suprafața specifică a cărbunelui activ se diminuează de la 940 m²/g – la 100 m²/g. Acest rezultat s-a obținut, în opinia autorilor, datorită pătrunderii sulfului nativ, ce se formează în procesul oxidării hidrogenului sulfurat, în structura poroasă (mai ales în cea microporoasă) a cărbunelui activ.

Neajunsul procedeeului constă în faptul, că prezența sulfului nativ în structura poroasă a adsorbantului "otrăvește" catalizatorul, diminuând drastic activitatea lui catalitică.

Este necesar de exclus formarea în structura poroasă a cărbunelui activ modificat a sulfului nativ, deoarece eliminarea lui ulterioară creează mari dificultăți. Pentru aceasta trebuie de găsit condiții în care hidrogenul sulfurat să se oxideze până la forme superioare a sulfului (sulfiți ori sulfați).

Pentru aceasta este necesar de a utiliza adsorbanți cu o activitate catalitică mai sporită prin modificarea cu ioni de metale. Se știe că impregnarea adsorbanților carbonici cu ioni de Cu²⁺ conduce la apariția activității catalitice a acestuia [9].

Problema tehnică pe care o rezolvă actuala invenție constă în elaborarea unui procedeu de modificare a structurii poroase a cărbunelui activ impregnat cu ioni de Cu(II) prin micșorarea suprafeței specifice și a volumului microporilor acestora și cu creșterea implicită a dimensiunilor porilor, în scopul măririi activității catalitice a adsorbanților carbonici pentru a fi ulterior utilizați într-un procedeu de purificare a apelor de hidrogen sulfurat și sulfuri prin oxidare pe acest suport catalitic cu structură poroasă modificată.

Procedeele de modificare a structurii poroase se efectuează în apă demineralizată în prezența oxigenului la barbotare. Procedeele de purificare a apelor naturale de hidrogen sulfurat pe suport catalitic de cărbuni activi modificați, conform invenției, include barbotarea oxigenului (P=2atm) prin sistemul alcătuit din adsorbant carbonic modificat-apă subterană cu conținut sporit de hidrogen sulfurat (5...10 mg/L), la temperatura camerei.

Rezultatul invenției constă în faptul, că structura astfel modificată exclude formarea sulfului pe suprafața lui, ce indică asupra sporirii capacității catalitice a adsorbantului astfel modificat.

În calitate de cărbuni activi intacti sau modificați (adsorbanți carbonici) și impregnați cu ioni de Cu(II) se pot utiliza diverși adsorbanți carbonici cum ar fi cărbunele de mesteacăn acivat (BAU-A+Cu²⁺), mangal din lemn (M + Cu²⁺), cărbune activ din coji de nuci oxidat (CAN ox + Cu²⁺).

Ambele procedee de modificare a structurii poroase și purificare de hidrogen sulfurat poate fi combinate.

Rezultatul se datorează faptului că în urma barbotării oxigenului prin sistemul adsorbant carbonic-apă, radicalii ce se formează la interfață (în special radicalul OH•, care posedă un potențial de oxidare foarte mare) oxidează atât hidrogenul sulfurat până la sulfați, dar posibil și până la sulf nativ, cât și hidrocarburile grele rămase în urma procesului tehnologic industrial de obținere a cărbunilor activi, favorizând astfel procesul catalitic de oxidare ale acestora.

Formarea radicalului OH•, în cazul dat, la interfață „cărbune activ – soluție” este posibilă doar în urma adsorbției moleculelor de oxigen, și acest proces poate avea loc și atunci când oxigenul va fi barbotat prin apă demineralizată. Formarea lui în asemenea condiții va da posibilitatea evaluării lui în calitate de oxidant al diferitor substanțe de natură organică sau anorganică ce au rămas în structura poroasă a cărbunelui activ.

Invenția se explică prin figurile prezentate mai jos:

Fig. 1. Dependența suprafeței specifice a cărbunelui activ BAU-A+Cu²⁺ de numărul de cicluri;

Fig. 2. Dependența volumului microporilor cărbunelui activ BAU-A+Cu²⁺ de numărul de cicluri;

Fig.3. Dependența energiei de adsorbție a cărbunelui activ BAU-A+Cu²⁺ de numărul de cicluri;

Fig.4. Curba de repartiție a porilor pe dimensiuni pe M+Cu²⁺ + O₂ ;

Fig.5. Curba de repartiție a porilor pe dimensiuni pe M+Cu²⁺ + O₂, tratat o oră;

Fig.6. Curba de repartiție a porilor pe dimensiuni pe M+Cu²⁺ + O₂, tratat două ore;

Fig. 7. Schema instalației semi-pilot pentru testarea catalizatorilor.

Studiul procesului de adsorbție/oxidare a hidrogenului sulfurat din apa subterană în sistemul BAU-A+Cu²⁺+O₂ la temperatura camerei pe cicluri a demonstrat o micșorare a suprafeței specifice, a volumului microporilor și a energiei de adsorbție pe măsura creșterii numărului de cicli (fig. 1-3).

Fiecare ciclu a durat 1 oră, după care concentrația hidrogenului sulfurat s-a micșorat de la 10 mg/L la 0 mg/L.

Micșorarea suprafeței specifice, a volumului microporilor și a energiei de adsorbție a adsorbantului modificat (BAU-A+Cu²⁺) pe cicluri (fig.1-3) în procesul de oxidare a hidrogenului sulfurat indică asupra faptului că, în structura poroasă a catalizatorului, posibil, nimeresc produsele de oxidare a H₂S și acizii humici, prezenți în apa naturală supusă studiului, sau radicalul OH●, ce se formează la interfață oxidează unele substanțe, posibil hidrocarburile grele din structura cărbunelui activ BAU și carbon amorf, ce au mai rămas în urma procesului de obținere a lui. În favoarea ultimei presupuneri, și anume, că radicalul OH●, ce se formează la interfață, oxidează hidrocarburile grele din structura carbonizatului modificat vorbesc datele prezentate în fig. 4-6.

În fig. 4-6 sunt prezentate curbele de repartiție a porilor pe dimensiuni, obținute în baza izotermelor de adsorbție a azotului pe M+ Cu²⁺ inițial, M+ Cu²⁺+O₂ tratat 1oră și M+ Cu²⁺+O₂ tratat 2 ore, respectiv. Din datele prezentate constatăm, că în urma barbotării cu oxigen a manganului modificat cu ioni de cupru, timp de o oră și două ore, apar 2 categorii de pori cu dimensiunile în creștere, atât a mostrei M+ Cu²⁺, cât și a mostrei M+ Cu²⁺+O₂ tratat 2ore față de M+ Cu²⁺+O₂ tratat 1 oră.

Pentru M+ Cu²⁺ maximumul curbei de repartiție este la semilărgimea porilor de 5,9⊕. Pentru M+ Cu²⁺ +O₂ tratat 1oră, semilărgimile porilor sunt egale cu 5,85 ⊕ și 7,05 ⊕. Mostra M+ Cu²⁺ +O₂ tratată 2ore are semilărgimea maximumurilor ~13,2 ⊕ și ~23 ⊕. Acest rezultat poate fi egalat cu micșorarea suprafeței specifice și a volumului microporilor mostrelor de mangal modificat și tratat o oră și două ore, respectiv.

A fost studiat procesul ce are loc în urma barbotării oxigenului, în sistemul mangal impregnat cu ioni de cupru-apă demineralizată, inițial tratat, timp de o oră și 2 ore. În tabelul 1 sunt prezentați parametrii de structură a manganului inițial modificat și a celui tratat prin barbotare cu oxigen (1 oră și 2 ore).

Tab 1

Suprafața specifică, volumul microporilor, energia de adsorbție a cărbunelui activ M +Cu²⁺ (intact), M+ Cu²⁺+O₂ (tratată 1 oră) și M+ Cu²⁺+O₂ (tratată 2 ore)

Mostra	E, kJ/mol	V _{mi} , cm ³ /g	„ S ^{mi} m ² /g
M+ Cu ²⁺	12,45	0,007	20,39
M+ Cu ²⁺ +O ₂ (1oră)	11,63	0,001	1,62
M+ Cu ²⁺ +O ₂ (2ore)	11,33	0,001	1,97

Barbotarea oxigenului prin sistemul alcătuit din cărbunele activ BAU-A+Cu²⁺ în apă demineralizată, timp de o oră (proba zero), cu determinarea ulterioară a parametrilor de structură a catalizatorului poate explica, dacă radicalul OH● poate oxida (elimina) din structura poroasă hidrocarburile grele rămase în urma procesului tehnologic industrial de obținere a cărbunelui activ BAU.

În tabelul 2 sunt prezentați parametrii de structură a cărbunelui activ BAU-A+Cu²⁺ intact și BAU-A+Cu²⁺- proba zero.

Tab 2

Suprafața specifică, volumul microporilor, energia de adsorbție a cărbunelui activ BAU-A+Cu²⁺ intact și BAU-A+Cu²⁺ - proba zero.

Nr	Mostra de cărbune activ	Ssp,m ² /g	V _{mi} ,cm ³ /g	Ea, kJ/mol
1.	BAU-A+Cu ²⁺ intact	1090,7	0,405	20,72
2.	BAU-A+Cu ²⁺ proba zero	779,9	0,294	21,29

Din datele prezentate în tabelul 2 rezultă că radicalul OH●, ce se formează la interfață adsorbant-apă demineralizată în prezența oxigenului, oxidează diverse substanțe din structura poroasă a adsorbantului, așa încât dimensiunile porilor cărbunelui activ BAU-A+Cu²⁺ sunt în creștere. În rezultatul acestui proces, are loc micșorarea drastică a suprafeței specifice, și a volumului microporilor adsorbantului supus studiului.

În lucrarea [4] s-a constatat că în urma procesului de adsorbție/oxidare a H₂S pe cărbuni activi modificați suprafața specifică și volumul microporilor descresc semnificativ, fapt ce se explică prin depozitarea în pori a produselor de oxidare, în special a sulfului.

Comparând aceste date cu rezultatele prezentate în tabelul 1, pentru BAU-A+Cu²⁺ intact și BAU-A+Cu²⁺ proba zero, observăm că în ambele cazuri are loc micșorarea suprafeței specifice și a volumului microporilor mostrelor

studiate, ceea ce ne demonstrează că radicalul $\text{OH}\cdot$ ce se formează în ambele cazuri poate oxida unele substanțe organice din matrița manganului și a cărbunelui activ BAU-A modificați.

Aceeași legitate se păstrează și în cazul studiului procesului de modificare a structurii poroase a cărbunelui activ CAN oxidat și impregnat cu ioni de Cu^{2+} . Experimentele au fost efectuate în aceleași condiții ca și în cazul cărbunelui activ BAU-A+ Cu^{2+} intact și BAU-A+ Cu^{2+} proba zero.

Datele sunt prezentate în tabelul 3.

Tab 3

Suprafața specifică, volumul microporilor, energia de adsorbție a cărbunelui activ CAN ox.+ Cu^{2+} intact și CAN ox.+ Cu^{2+} proba zero.

№	Mostra de cărbune activ	Ssp,m ² /g	Vmi,cm ³ /g	Ea, kJ/mol
1.	CAN ox. + Cu^{2+} intact	986	0,378	19,27
2.	CAN ox. + Cu^{2+} proba zero	785	0,311	19,5

Radicalul $\text{OH}\cdot$ ce se formează și în acest sistem oxidează substanțele organice din matrița cărbunelui activ CAN deja oxidat și impregnat cu ioni de Cu^{2+} , ceea ce denotă posibilitățile mari de oxidare a radicalului $\text{OH}\cdot$ în comparație cu acidul azotic cu care s-a oxidat înainte de impregnare cărbunele activ CAN.

Păstrarea aceleiași legități pentru toate sistemele studiate, indică asupra faptului, că radicalul $\text{OH}\cdot$ ce se formează în condițiile experimentului, oxidează hidrocarburile grele din structura poroasă a adsorbantului carbonic modificat, fapt ce duce la modificarea structurii poroase a adsorbantului în direcția creșterii dimensiunilor porilor, așa încât adsorbantul fiind utilizat ca suport catalitic în procesul de adsorbție/oxidare a hidrogenului sulfurat nu-și pierde activitatea catalitică, chiar dacă în urma procesului de adsorbție/oxidare a hidrogenului sulfurat din apa subterană se poate forma o anumită cantitate de sulf nativ, care "otrăvește" catalizatorul.

S-a efectuat barbotarea oxigenului prin sistemul alcătuit din cărbunele activ CAN ox. + Cu^{2+} (10 g), apă demineralizată (10 L), timp de o oră, după care adsorbantul a fost separat de soluție, spălat și uscat până la masă constantă. În 10 g din această mostră de cărbune activ, apă subterană (10 L), cu concentrația hidrogenului sulfurat de 10 mg/L s-a barbotat oxigen, timp de o oră. Cărbunele activ astfel tratat a fost supus analizei în vederea evaluării conținutului de sulf în structura lui poroasă. În urma tratării cărbunelui activ CAN ox. + Cu^{2+} , apă demineralizată, timp de o oră are loc modificarea structurii poroase a adsorbantului (a microporilor, supermicroporilor). Determinarea conținutului de sulf în structura poroasă a adsorbantului modificat a fost efectuată la aparatul Bruker AXS Microanalysis GmbH. Conținutul sulfului în structura poroasă a adsorbantului astfel tratat a fost de zero procente.

E de menționat, că cărbunele activ CAN ox. + Cu^{2+} intact conținea carbon - 45%, după tratare conținutul s-a redus până la 37,4%. Cărbunele activ BAU – A intact conținea 48%, după 5 cicluri de tratare – 32,3 %. Aceste date confirmă fenomenul de eliminare, în urma tratărilor descrise, a hidrocarburilor grele din structura adsorbantilor supuși studiilor.

Exemple de realizare a invenției

Studiile au fost efectuate pe apa de profunzime din fântâna arteziană № 1 din Hîncești, cu conținutul hidrogenului sulfurat de 6,15 mg/L.

După tratare conținutul hidrogenului sulfurat în apa supusă studiului a fost de practic 0 mg/L.

Cărbunele activ CAN-8 a fost oxidat cu acid azotic de 20%, la temperatura de fierbere a apei, timp de 9 ore, apoi spălat și uscat la 110°C până la masă constantă. În continuare mostra obținută a fost impregnată cu soluție de 0,1 mol/L sulfat de cupru, apoi spălată și uscată până la masă constantă.

S-a utilizat o instalație semi-pilot (v. Fig. 7) constituită din 1 – reactor, 2 – malaxor, 3 - electrozi, 4 - pH/mV-metru, 5 – balon cu oxigen, 6 - membrană, care permite crearea unui jet de gaze uniform în tot volumul.

Exemplul 1

În reactorul instalației semi-pilot cu un volum de 20 litri, în care au loc procesele de adsorbție/oxidare catalitică a ionilor de sulfură în urma barbotării cu oxigen, dar și procesul de oxidare a hidrocarburilor grele din matrița adsorbantilor carbonici, se introduc 10 g cărbune activ BAU-A + Cu^{2+} , 10 litri de apă subterană. Amestecul se malaxează și se barbotează cu oxigen la p=2 atm timp de o oră (1 ciclu). Se efectuează 5 cicluri. După fiecare ciclu se prelevează mostre de adsorbant, care se spală și se usucă. Mostrele obținute se supun studiului în vederea evaluării parametrilor lor de structură. S-a stabilit o micșorare, în comparație cu mostra inițială, a valorii suprafeței specifice cu 4,9 %, iar a volumului microporilor – cu ~ 5,8 %.

Exemplul 2

Se repetă condițiile din exemplul 1 cu diferența că se supune studiului cărbunele activ BAU-A + Cu^{2+} , în apă demineralizată. S-a stabilit o micșorare, în comparație cu mostra inițială, a valorii suprafeței specifice cu 28,4 %, iar a volumului microporilor – cu 27 %.

Exemplul 3

Se repetă condițiile din exemplul 1 cu diferența că se supune studiului cărbunele activ CAN oxidat și impregnat cu Cu^{2+} și în apă demineralizată. S-a stabilit o micșorare, în comparație cu mostra inițială, a valorii suprafeței specifice cu 21,4 %, iar a volumului microporilor – cu 17,7 %.

Exemplul 4

Se repetă condițiile din exemplul 1 cu diferența că se supune studiului mangalul impregnat cu Cu^{2+} în apă demineralizată. S-a constatat o micșorare a valorilor “suprafeței microporilor” cu 92,1%, iar a volumului microporilor – cu 85,7%.

Exemplul 5

Se repetă condițiile din exemplul 1 cu diferența că se supune studiului cărbunele activ CAN ox + Cu^{2+} , în apa subterană. În structura poroasă a adsorbantului a fost identificat sulful (0,13%).

Exemplul 6

Se repetă condițiile din exemplul 1 cu diferența că se supune studiului cărbunele activ CAN ox + Cu^{2+} , în apă demineralizată. După tratare mostra de cărbune activ astfel obținută, fiind separată și uscată, se supune studiului în continuare, în apa subterană. După aceste tratări, în structura poroasă a adsorbantului nu a fost identificat sulful.

Astfel, tratarea în prealabil a cărbunelui activ CAN ox + Cu^{2+} în apă demineralizată favorizează procesul de adsorbție/oxidare a hidrogenului sulfurat, așa încât în structura poroasă a adsorbantului nu s-a identificat sulful, ceea ce permite utilizarea cărbunelui activ modificat, timp mai îndelungat, fără a fi „otrăvit” cu sulf nativ.