

Invenția se referă la un procedeu de modificare a cărbunelui activ, care poate fi folosit în calitate de adsorbant selectiv pentru purificarea apei de amoniac și de ioni de amoniu.

Este cunoscut procedeul, care prevede utilizarea diferitor tipuri de cărbune activ pentru extragerea ionilor de amoniu din soluțiile acide [1].

Dezavantajul acestui procedeu constă în aceea că capacitatea maximă de sorbție a ionilor de amoniu, de exemplu, folosind cărbunele tip BC 400 este mică și constituie doar ~ 10 mg/g.

Este cunoscut procedeul de modificare a cărbunelui activ, în scopul adsorbției mai eficiente a ionilor de amoniu din soluțiile apoase, care include tratarea lui cu soluții apoase ale sărurilor de fier, cobalt sau crom cu calcinarea ulterioară la temperatura de 300°C [2].

Dezavantajul acestui procedeu constă în aceea că el necesită încălzire la temperaturi destul de înalte, ceea ce mărește cheltuielile.

Problema pe care o rezolvă invenția revendicată constă în creșterea capacității de adsorbție a cărbunilor activi modificați.

Procedeul, conform invenției, include oxidarea cărbunelui activ, obținut din coji de nucă cu peroxid de hidrogen de 30% timp de 72 ore la temperatura camerei, sau acid azotic concentrat timp de 8...10 ore la temperatura de 95...105°C, sau ozon în apă demineralizată timp de 1 oră la temperatura camerei, tratarea cu o soluție de bază alcalină de 1...2% până la eliminarea completă a acizilor humici, neutralizarea cu acid clorhidric de 0,1 N, spălarea cu apă demineralizată, uscarea la temperatura de 100...105° până la masă constantă, impregnarea timp de 60...80 ore cu ioni de cobalt(II), sau cupru(II), sau nichel(II), sau argint(I) din soluțiile nitraților corespunzători, luați în cantitate de 350...450 mg/L, urmată de spălarea cu apă demineralizată și uscarea la 100...105°C până la masă constantă.

Rezultatul invenției constă în obținerea cărbunelui activ modificat cu proprietăți de adsorbție selectivă a amoniacului și ionilor de amoniu, iar produsul poate fi utilizat în procesele de purificare a apei.

Cărbunele astfel modificat se caracterizează printr-un coeficient înalt de adsorbție a ionilor de amoniu ~90 mg/g, valoare calculată în baza ecuației DS-1 (Dubinin-Srpinsky-1), pentru amoniac el constituie ~344 mg/g.

Invenția se explică prin desenele din figurile 1, 2 și 3, care reprezintă:

- fig. 1, izoterme de adsorbție a ionilor de amoniu din soluții apoase pe cărbuni activi de tip CAN-7 inițial, CANO-7 modificat cu ioni de cobalt(II), CANO-7 modificat cu ioni de cupru(II), CANO-7 modificat cu ioni de argint(I), CANO-7 modificat cu ioni de nichel(II), la un pH de 6,13 și temperatura de 20°C;

- fig. 2, dependența adsorbției amoniacului (în %) și a ionilor de amoniu în funcție de pH-ul soluției, la temperaturile de 25°C și 15°C;

- fig. 3, dependența adsorbției amoniacului și a ionilor de amoniu în funcție de pH-ul soluțiilor, având concentrații de echilibru, pe cărbunii activi CAN-7 și CANO-7, modificați cu ioni de cobalt(II), la temperatura de 20°C.

Adsorbția ionilor de amoniu din soluții apoase a fost studiată folosind cărbunele activ CAN-7 și cărbuni ulterior oxidați cu diverși agenți de oxidare: peroxid de hidrogen, acid azotic și ozon în cazul cărbunelui CANO-7. Cărbunii activi oxidați au fost tratați cu soluții apoase de nitrați ai următoarelor metale: cobalt(II), cupru(II), nichel(II), argint(I). Concentrația grupelor carboxil pe suprafața cărbunilor activi CAN-7 și CANO-7 modificați este prezentată în tabel.

Tabel

Concentrația grupelor carboxil pe suprafața cărbunilor activi CAN-7 și CANO-7 modificați

Concentrația grupelor carboxil, mg-echiv/g			
CAN-7 inițial	CANO-7 oxidat cu H ₂ O ₂	CANO-7 oxidat cu HNO ₃	CANO-7 oxidat cu O ₃
1,4	1,62	1,36	0,65

Din datele tabelului rezultă că tipul de cărbune CAN-7, oxidat cu peroxid de hidrogen, se evidențiază prin cea mai mare concentrație a grupelor carboxil. Anume acest tip de cărbune a fost utilizat pentru cercetări.

În funcție de pH-ul soluției și temperatură, conținutul amoniacului (în %) în soluțiile ce conțin săruri de amoniu variază semnificativ. Determinarea analitică a conținutului ionilor de amoniu și a amoniacului a fost efectuată după metodele cunoscute, mecanismele de adsorbție a ionilor de amoniu și a amoniacului pe cărbune activ fiind diferite.

Din datele figurii 1 rezultă că oxidarea cărbunelui activ CAN-7 și impregnarea lui cu cationi de metale mărește substanțial adsorbția ionilor de amoniu și a amoniacului. Conținutul ionilor de metale în mostrele de cărbuni activi modificați este de: cobalt(II) - 0,20%, cupru(II) - 0,16%, nichel(II) - 0,04%, argint - 1,0%.

Valoarea mare a adsorbției ionilor de amoniu și a amoniacului pe mostrele de cărbuni activi CANO-7 impregnați cu metale poate fi explicată prin capacitatea sporită de a forma compuși complecși.

Datele din literatură (Ю. А. Новиков, К. О. Ласточкина. З. Н. Болдина. Методы определения вредных веществ в воде водоемов. Москва, Медицина, 1981, 376 с.), confirmă dependența conținutului amoniacului (în %) de valoarea pH-ului și temperatură. Aceste date au fost obținute pentru soluțiile cu o forță ionică de 0,025 și un conținut de săruri de 1 g/L. Valoarea forței ionice foarte puțin influențează asupra conținutului amoniacului liber (în %), fapt confirmat de referința bibliografică citată mai sus. Datele experimentale confirmă creșterea substanțială a concentrației amoniacului, începând cu valoarea pH-ului de 7,5 atât la temperatura de 15°C, cât și la 25°C.

În figura 3 este prezentată dependența valorilor adsorbției ionilor de amoniu și a amoniacului de valoarea pH-ului soluțiilor de echilibru pe cărbune activ CANO-7 impregnat cu ioni de cobalt(II) și pe CAN-7 la temperatura de 20°C.

Din datele prezentate se constată o creștere considerabilă a valorilor adsorbției, începând cu anumite valori ale pH-ului soluțiilor de echilibru. Prin compararea datelor prezentate în figurile 2 și 3 se poate constata o asemănare între ele și, probabil la valori relativ mari ale pH-ului (mediu bazic) începe să se facă simțită adsorbția amoniacului ce se formează în aceste condiții.

Datele privind izotermele de adsorbție și alte dependențe găsite mai sus justifică utilizarea cărbunilor activi, modificați conform procedurii revendicate, în procesele de sorbție selectivă. Desigur, luând în considerare natura complexă a produșilor modificați, sunt necesare studii experimentale suplimentare pentru determinarea condițiilor și parametrilor optimi ai proceselor de adsorbție.

Exemple de realizare a invenției

Exemplul 1

Cojile de nucă au fost mărunțite, selectându-se fracția cu dimensiunile de 2...4 mm, care a fost tratată ulterior cu acid ortofosforic (de 87%) în raport de masă de 1:4, timp de 2...15 zile, cu agitare periodică, apoi încălzită într-un creuzet de porțelan la temperatura de 80...100°C timp de 14 ore.

Activarea cărbunelui a fost efectuată într-un reactor de inox marca 12X18N10T, la temperatura de 380...410°C, timp de 6 ore, iar după răcire acidul a fost neutralizat cu hidroxid de potasiu până la un pH=7 și centrifugat. Cărbunele activ obținut a fost spălat cu apă demineralizată și uscat la temperatura de 120°C până la o masă constantă.

Concentrația grupelor carboxil a fost egală cu 1,4 mg-echiv/g.

Exemplul 2

10 g de cărbune activ CAN-7, obținut conform exemplului 1, a fost tratat cu 100 mL de peroxid de hidrogen (de 30%), timp de 72 ore, la temperatura camerei. După separare de soluție cărbunele activ a fost tratat cu soluție de hidroxid de potasiu (de 1%) pentru a înlătura substanțele humice ce se formează în urma procesului de oxidare a adsorbantului, apoi spălat cu apă demineralizată și separat. Cărbunele activ obținut a fost uscat la temperatura de 100...105°C până la o masă constantă.

Concentrația determinată a grupelor carboxil pe suprafața cărbunelui activ CAN-7 a fost egală cu 1,62 mg-echiv/g.

Exemplul 3

Într-un balon cu două gâturi, cu refrigerent invers și termometru au fost introduse 10 g de cărbune activ CAN-7, la care s-au adăugat 100 mL de acid azotic concentrat. Conținutul balonului a fost încălzit până la 95...105°C, timp de 8...10 ore, tratat cu soluție de hidroxid de sodiu de 2% până la eliminarea completă a acizilor humici. Cărbunele a fost tratat cu soluție de acid clorhidric de 0,2 N, spălat cu apă deionizată de ionii de clor și uscat la temperatura de 100...105°C.

Concentrația grupelor carboxil pe suprafața cărbunelui activ CAN-7 a fost egală cu 1,36 mg-echiv/g.

Exemplul 4

10 g de cărbune activ CAN-7 în 25 ml apă demineralizată au fost tratate cu ozon, debitat cu viteza de 10 mL/min (0,024...0,030 g/min) timp de 1 oră. În continuare cărbunele activ astfel oxidat a fost filtrat, spălat cu apă demineralizată, tratat cu soluție de hidroxid de potasiu de 1% până la eliminarea completă a acizilor humici. Apoi cărbunele oxidat s-a tratat cu apă demineralizată, cu soluție de acid clorhidric de 0,2 N, spălat cu apă demineralizată până la eliminarea completă a ionilor de clor și uscat la temperatura de 100...105°C, până la o masă constantă.

Concentrația determinată a grupelor carboxil pe suprafața cărbunelui activ CAN-7 a fost egală cu 0,65 mg-echiv/g.

Exemplul 5

Patru probe a câte 2 g de cărbune activ CAN-7 oxidat cu peroxid de hidrogen au fost tratate cu soluțiile nitraților de cobalt(II), cupru(II), nichel(II) și argint(I) cu concentrația de 400 mg/L, în raportul cărbune:soluție de 1:100, timp de 72 ore, spălate cu apă demineralizată și uscate la temperatura de 100...105°C până la o masă constantă.

Conținutul ionilor de metale în mostrele de cărbuni activi modificați a fost de: cobalt(II) – 0,2%, argint(I) – 1,0%, nichel(II) - 0,04%, cupru(II) - 0,16%.

Exemplul 6

Izotermele care confirmă capacitatea de adsorbție a cărbunilor modificați au fost obținute folosind probe de cărbune modificat cu masă egală 100 mg, prin tratarea lor cu soluții de clorură de amoniu de diferite concentrații, la agitare, timp de 96 ore. După separare de cărbune, soluțiile (concentrațiile de echilibru) au fost analizate, utilizând reactivul Nessler.