

# CARBUNI ACTIVI AUTOHTONI PENTRU ECONOMIE, PROTECȚIA SĂNĂTĂȚII OMULUI ȘI A MEDIULUI AMBIANT

Membru corespondent al AȘM Tudor LUPAȘCU  
Institutul de Chimie al AȘM

## LOCAL ACTIVATED CARBON FOR THE ECONOMY, PROTECTION OF HUMAN HEALTH AND ENVIRONMENT

**Summary.** This paper presents the scientific information concerning the role of activated carbons in solving economic and ecological problems in our society. Mechanisms of carbonization and activation processes of raw materials, annually renewable in the Republic of Moldova, are described. The findings of investigations aimed at setting the structure parameters and adsorption capacities of the native activated carbons obtained by chemical-physical activation procedures, are explained.

**Keywords:** active carbons, activation mechanisms, parameters of structure, adsorption capacity.

**Rezumat.** În articol sunt prezentate informații științifice despre rolul cărbunilor activi în soluționarea problemelor economice și ecologice. Sunt descrise mecanismele proceselor de carbonizare și activare a materiei prime autohtone, anual regenerabilă în Republica Moldova. Sunt prezentate rezultatele investigațiilor vizând stabilirea parametrilor de structură și capacitățile de adsorbție a cărbunilor activi autohtoni, obținuți prin procedee fizico-chimice de activare.

**Cuvinte-cheie:** cărbuni activi, mecanisme de activare, parametri de structură, capacitate de adsorbție.

## INTRODUCERE

Cărbunii activi constituie produse chimice de certă valoare, larg utilizați în industriile de medicamente, alimentară, minieră, chimică și petrochimică, la purificarea apelor reziduale și potabilizarea apelor de suprafață. Cărbunii activi se mai utilizează în purificări speciale biologice, în medicină pentru detoxificarea organismului uman, pentru protecția contra gazelor și vaporilor toxici din industrie și măsuri de protecție civilă, în calitate de catalizatori în sinteza organică, realizarea unui vid înaintat, depozitarea gazelor etc. Utilitățile enimerate îl caracterizează ca pe un produs de primă importanță în economie, iar producerea gamei sortimentale de cărbuni activi, datorită necesităților deosebite ale acestora, prezintă un interes major.

Conform unor date, nivelul vieții omului este definit de 14 parametri [1]. Unul dintre aceștia este cantitatea de cărbune activ care îi revine unui om. După cum au stabilit savanții, cantitatea optimă de cărbune activ este de circa 0,5 kg în an pentru fiecare locuitor.

Volumul producției de cărbune activ în lume este în creștere permanentă. Astfel, în ultimii 30 de ani volumul de producere s-a majorat de două ori și constituie 1 mil. 250 de mii de tone [2]. Pornind de la cele menționate, în Republica Moldova trebuie să se utilizeze anual în diferite procedee și tehnologii circa 1 500 de tone de cărbune activ. Cantitățile reale de cărbuni activi utilizați în Republica Moldova sunt cu mult mai mici decât cele necesare ca urmare a recesiunii economice.

## MECANISME FIZICO-CHIMICE ȘI CHIMICE ÎN PROCESELE DE PRODUCERE A CĂRBUNILOR ACTIVI

Viteza procesului de activare a mangalului depinde de natura materiei prime utilizate la obținerea cărbunilor activi, de dimensiunile mangalului supus activării, de temperatură, compoziția gazelor de activare, viteza de difuzie a gazelor spre suprafața mangalului, de evacuarea produselor gazoase ale reacției, de presiune, prezența catalizatorilor pe suprafața mangalului etc.

În procesul de activare a mangalului cu vapori de apă sunt posibile cinci domenii:

- a) cinetic, în care viteza procesului este determinată de viteza reacției chimice propriu-zise;
- b) intermediar, când viteza este determinată de difuzia vaporilor de apă în porii particulei de mangal;
- c) de difuzie internă, în care viteza procesului pe suprafața particulei este determinată de reacția propriu-zisă, iar în centrul particulei concentrația vaporilor de apă tinde spre zero. Viteza sumară a reacției este determinată atât de viteza reacției chimice, cât și de difuzia în porii particulei;
- d) de tranziție, când viteza procesului de interacțiune este frântă de transferul vaporilor de apă din mediul gazos spre suprafața exterioară;
- e) de difuzie externă, în care viteza procesului este determinată de transferul vaporilor de apă din mediul gazos spre suprafața reactantă.

Cantitatea de carbon care reacționează în timpul

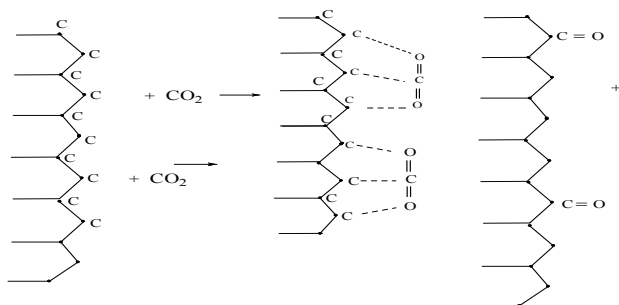
procesului chimic cu vaporii de apă, poate fi calculată conform relației:

$$X_c = 1 - \exp(-K_1 \cdot P_{H_2O} \cdot t)$$

în care:  $X_c$  – gradul de conversie a carbonului;  $K_1$  – constanta vitezei reacției;  $P_{H_2O}$  – presiunea vaporilor de apă;  $t$  – durata de desfășurare a reacției.

La temperaturi obișnuite, bioxidul de carbon este reținut de către suprafața mangelului doar prin forțe wan-der-waalsiene de adsorbție, adică prin adsorbție fizică. Odată cu mărirea temperaturii, moleculele de  $CO_2$  adsorbite se desprind de la suprafața adsorbantului. La circa  $400^\circ C$ , practic toată cantitatea de dioxid de carbon este desorbită.

În intervalul de temperaturi  $550 - 600^\circ C$ , este favorabilă sorbția chimică a dioxidului de carbon, moleculele căruia au posibilitatea de a se apropia la distanțe mici de suprafața mangelului, ceea ce favorizează, din punct de vedere energetic, desprinderea din moleculă a unui atom de oxigen care interacționează cu atomii de carbon. Acest proces poate fi redat prin următoarea schemă:

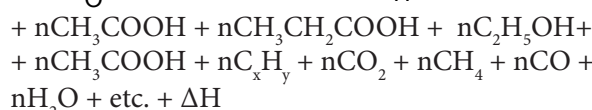
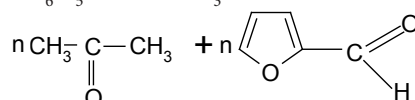
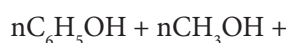
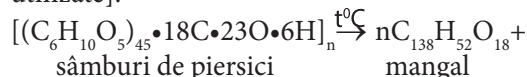


Creșterea temperaturii reacției peste  $700^\circ C$  conduce la descompunerea complexilor *ceto*, ceea ce determină formarea structurii poroase a cărbunilor activi.

Pentru a elucida mecanismele de bază ale reacțiilor

chimice care se produc în timpul proceselor de mangelizare și de activare, a fost cercetată compoziția procentuală a elementelor C, H, O, N în materia primă, în mangel și în cărbunele activ. Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 1.

Compoziția chimică a materiei prime, mangelului, cărbunilor activi, precum și a gazelor condensabile și necondensabile, denotă următoarea schemă a reacției chimice de piroliză a materiei prime vegetale utilizate]:



În marea lor majoritate, cărbunii activi sunt obținuți prin procedee fizico-chimice de activare care, în fond, se axează pe procese fizice și chimice ce decurg la interacțiunea gazelor de activare (dioxid de carbon, vaporii de apă sau amestecul acestora) cu materia primă carbonizată (mangelul). În acest proces, materiile volatile și o parte din carbonul amorf din mangel se oxidează cu agenții de activare. Astfel, se formează structura poroasă a cărbunilor activi. În procesul de activare este necesar de a minimaliza oxidarea suprafeței mangelului și de a obține cărbuni activi cu parametri de structură și capacități de adsorbție sporite. Pentru a atinge acest scop, este necesar ca procesul de activare să se producă în condițiile termice și la presiunea respectivă, când difuzia gazelor de activare în interiorul mangelului și eliminarea gazelor obținute în

Tabelul 1

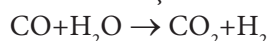
Conținutul elementelor C, H, N, O în materia primă vegetală, mangel și cărbune activ

Mostra	Rata, %			
	C	H	O	N
Coji din sâmburi de piersici	43,91	5,73	56,09	-
Coji din sâmburi de caise	46,02	6,41	47,57	-
Coji din sâmburi de prune	46,75	6,47	46,78	-
Coji de nuci	47,41	6,07	46,52	-
Sâmburi de struguri	51,34	6,53	38,51	3,62
Mangel de piersici	82,90	2,60	14,40	-
CA din piersici (24)	90,39	1,05	8,56	-
CA din caise (23)	90,62	1,13	8,25	-
CA din struguri (26)	70,85	0,80	28,35	-
CA din nuci (16)	79,35	1,41	19,24	-

procesul reacțiilor chimice este maximă. În mod empiric s-a stabilit că procesul optimal de activare are loc în intervalul de temperaturi 800-900°C.

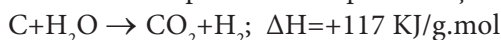
Vaporii de apă interacționează mai intens cu mangalul, decât cu dioxidul de carbon, ceea ce se datorează polarității moleculei de apă și coeficientului diminuat de viscozitate a ei comparativ cu cea a dioxidului de carbon. Acești factori conduc la majorarea coeficientului de difuzie a vaporilor de apă în interiorul particulelor de mangal în comparație cu al moleculelor dioxidului de carbon.

Oxidul de carbon care se formează în procesul de activare nu frânează dezvoltarea reacției chimice, din motiv că la temperaturi înalte el interacționează în pori cu vaporii de apă conform reacției:

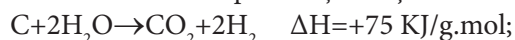


Dioxidul de carbon obținut interacționează la rândul său cu carbonul amorf din mangal conform reacției:  $\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO}$ . Coeficientul molecular de difuzie din pori a hidrogenului este de 10 ori mai mare decât a oxidului și dioxidului de carbon. Factorii enumerați favorizează procesul fizico-chimic de activare a materialului carbonizat și conduce la obținerea cărbunilor activi cu proprietăți performante.

După cum a fost menționat, procesul fizico-chimic de activare poate fi redat prin ecuația:



La temperatura de 940°K variația energiei libere este egală cu zero, iar constanta de echilibru a acestei reacții este egală cu unu. În paralel cu reacția 1, în procesul activării se mai produc și reacțiile care urmează:



### PARAMETRII DE STRUCTURĂ ȘI CAPACITATEA DE ADSORBȚIE A CĂRBUNILOR ACTIVI AUTOHTONI

Sursele bibliografice existente cu privire la obținerea cărbunilor activi denotă că pentru numeroși cercetători din domeniu, elaborarea procedeele tehnologice eficiente de obținere a cărbunelui activ prin ameliorarea utilajelor, optimizarea regimului termic, impregnarea diferiților catalizatori, tratarea specifică a materiei prime etc. reprezintă, pentru moment, un obiectiv de actualitate. Aceasta va constitui o prioritate vitală atâta timp cât vor fi solicitați cărbunii activi în activitatea umană.

Sub aspectul vizat au fost elaborate procedee de obținere a cărbunilor activi din subproduse vegetale prin procedee de activare fizico-chimică [3]. Esența acestor procedee stă în faptul că mangalizarea se efectuează prin tratament termic primar la temperatura de 400-500°C în lipsa oxigenului. Activarea mangalului are loc la temperatura de 800-1100°C cu vaporii de apă sau dioxid de carbon. Cărbunele activ obținut se macină și se separă în următoarele fracțiuni: mai mici de 0,25 mm; 0,25-1,00 mm și 1,00-3,00 mm. Realizarea acestor procedee a condus la obținerea cărbunilor activi cu proprietăți ameliorate. Astfel, au fost obținuți cărbunii activi CAS-16, CAS-23, CAS-24, CAS-36.

Pornind de la părțile de masă ale carbonului, hidrogenului, oxigenului în mangal și în cărbunii activi,

Tablul 2

#### Parametrii de structură și capacitatea de adsorbție a cărbunilor activi, obținuți din diferită materie primă

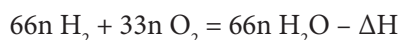
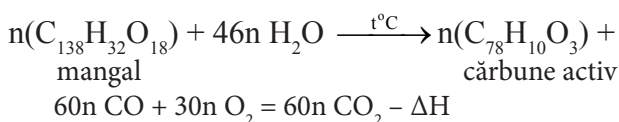
Parametri	Mostre de cărbuni activi și sursa de materie primă			
	CAS-16, coji de nuci grecești	CAS-23, sâmburi de piersici	CAS-24, sâmburi de prune	CAS-26, semințe de struguri
V <sub>s</sub> , cm <sup>3</sup> /g	0,53	0,45	0,59	0,66
W01, cm <sup>3</sup> /g	0,47	0,37	0,44	0,70
W02, cm <sup>3</sup> /g	0,0	0,0	0,0	0,17
E01, KJ/mol	26,9	20,6	17,8	30,7
E02, KJ/mol	0,0	0,0	0,0	14,2
X1, nm	0,37	0,49	0,56	0,32
X2, nm	0,0	0,0	0,0	0,70
S <sub>geomet</sub> , m <sup>2</sup> /g	1270,0	755,0	786,0	912,0
V <sub>me</sub> , cm <sup>3</sup> /g	0,06	0,08	0,15	0,10
S <sub>me</sub> , m <sup>2</sup> /g	51,0	54,0	76,0	72,0
V <sub>ma</sub> , cm <sup>3</sup> /g	0,0	0,60	0,51	0,0

Tabelul 3

## Indicii de calitate ai cărbunilor activi

Mostră de cărbune activ, materie primă	Vs prin benzen, cm <sup>3</sup> /g	Indice de iod, mg I <sub>2</sub> /g	Indice A. M., mg/g	Cenușă, %
CAS-23, sămburi de piersici	0,757	1253	350	10,80
CAS-16, coji nuci grecești	0,739	1240	340	6,5
CAS-24, sămburi de prune	0,779	1287	385	9,00
CAS-26, semințe de struguri	0,473	1263	255	22,10
CA – Franța	0,398	1040	105	7,10
Hidronorit – Olanda	0,586	1183	285	4,88
Norit – Olanda	0,687	1187	345	5,44
Picarbon – Franța	1,165	1050	360	10,00
Carbovit – Ucraina	0,765	1260	360	7,3
Carboactin – Rusia	0,574	1082	275	7,0
GAC – România	0,497	1172	210	11,68

propunem următoarea schemă a reacțiilor chimice de transformare a mangalului în cărbune activ:



Cărbunii activi obținuți prin procedeele de activare fizico-chimică au fost supuși cercetărilor în vederea stabilirii parametrilor de structură și capacității lor de adsorbție. În acest scop s-au măsurat izotermele de adsorbție și desorbție ale vaporilor de benzen la diferite presiuni relative.

Prin metodele descrise în [4] au fost stabilite valorile următorilor parametri: volumul sorbtiv al porilor ( $V_s$ ), volumul microporilor ( $W_{01}$ ), volumul supermicroporilor ( $W_{02}$ ), energia caracteristică de adsorbție în micropori ( $E_{01}$ ), energia caracteristică de adsorbție în supermicropori ( $E_{02}$ ), raza microporilor ( $X_1$ ), raza supermicroporilor ( $X_2$ ), suprafața geometrică ( $S_{\text{geom}}$ ), volumul mezoporilor ( $V_{\text{me}}$ ), suprafața geometrică a mezoporilor ( $S_{\text{me}}$ ), volumul macroporilor ( $V_{\text{ma}}$ ). Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 2.

Valorile volumului sorbtiv al porilor cărbunilor activi determinați de autor prin sorbția vaporilor de benzen, indicele de iod, indicele albastru de metilen, conținutul de cenușă determinați pentru cărbunii activi proprii și pentru cei din alte state sunt prezentate în tabelul 3.

Analiza rezultatelor prezentate în tabelele 2 și 3 ne permite să conchidem că prin activare fizico-chimică se obțin cărbuni activi cu parametri de structură și capacități de adsorbție înalte. Indicii de calitate ai cărbunilor activi sunt destul de ridicați. În astfel de tipuri de căr-

buni activi predomină micro- și mezoporii. De unde și concluzia că, prin procedeele elaborate de autor, pot fi obținuți adsorbânți carbonici competitivi sau chiar mai performanți în comparație cu produsele renumitelor firme din Vest și Est.

## CONCLUZII

S-au stabilit mecanismele chimice care se produc la obținerea cărbunilor activi prin procedee fizico-chimice. Au fost deduse reacțiile chimice care decurg în procesul de mangalizare și activare a materiei prime lemnoase. S-a demonstrat că procesul de formare a porilor se datorează interacțiunii carbonului amorf și a substanțelor volatile din mangal cu vaporii de apă sau cu dioxidul de carbon în intervalul de temperaturi 800-900°C.

Au fost măsurate izotermele de adsorbție-desorbție a vaporilor de benzen, stabiliți parametrii de structură și capacitatea de adsorbție a cărbunilor activi obținuți din materie primă autohtonă. S-a determinat că indicii de calitate ai cărbunilor activi autohtoni nu cedează celor de import.

## BIBLIOGRAFIE

1. Мухин В.М. Уровень качества жизни напрямую зависит от производства активного угля. [http://narfu.ru/life/news/persona/?ELEMENT\\_ID=32662](http://narfu.ru/life/news/persona/?ELEMENT_ID=32662)
2. Мухин В.М., Курилкин А.А., Воропаева Н.Л. и др. Место активных углей в экологии и экономике, новые технологии их производства. Сорбционные и хроматографические процессы, 2016, Т.16, № 3, с. 346-353.
3. Lupascu T. Cărbuni activi din materie primă vegetală. Ch.: Î.E.P. Știința, 2004, 224 p.
3. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. 2-е изд. перераб. и доп. М: Химия, 1984, 592 с.