



(12)

## CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2023 00701**

(22) Data de depozit: **16/11/2023**

(41) Data publicării cererii:  
**30/04/2024** BOPI nr. **4/2024**

(71) Solicitant:  
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU  
TEHNOLOGII CRIOGENICE ȘI IZOTOPICE  
- ICSI RÂMNICU VÂLCEA, STR. UZINEI  
NR. 4, OP RĂURENI, CP 7,  
RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO**

(72) Inventatori:  
• **DAVID ELENA, STR. I.L. CARAGIALE NR. 1,  
BL.A 41/I, SC.B, ET.1, AP.3,  
RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO;**  
• **ARMEANU ION-ADRIAN, STR. HENRI  
COANDĂ NR. 27, BL. S4, SC. A, AP. 10,  
RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO**

(54) **BIOCĂRBUNI ACTIVAȚI, CARACTERISTICI ȘI PROCEDEU  
DE OBTINERE**

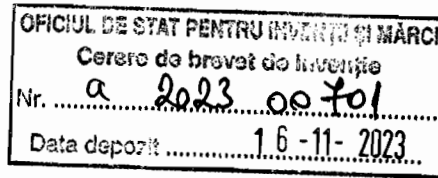
(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor cărbuni activi cu proprietăți de adsorbție pentru aplicații de mediu și catalitice. Procedeu, conform invenției, constă în etapele: uscarea naturală a unor deșeuri organice de tip gunoi de grajd/gunoi de la păsări de curte timp de 6 zile, până la un conținut de umiditate de 10%, mărunțire până la o dimensiune a particulelor de 1...2 mm, amestecarea materialului mărunțit cu apă și peletizarea sub formă de peleți cilindrici a amestecului, piroliza peletilor la 700°C timp de 1 h sub un flux de azot gazos, timp de 60 min, activarea cu abur la

temperatura de 700...900°C, timp de 15...75 min. și spălare cu acid mineral, rezultând biocărbuni activi având o suprafață  $S_{BET}$  mai mare de 200 mp/g, un conținut de fosfor mai mare de 4% în greutate, o capacitate de adsorbție pentru toluen la temperatura camerei și presiune atmosferică de 132...146 mg/g și un timp de adsorbție de 50...60 min.

Revendicări: 6  
Figuri: 4



**Biocarbuni activati , caracteristici si procedeu de obtinere.****Domeniul inventiei**


Biocarbunii activati obtinuti conform prezentei inventii posedă proprietăți superioare de adsorbție si caracteristici imbunatatite pentru aplicatii de mediu si catalitice.

**Stadiul actual al tehnicii.**

Biocarbunele este un produs primar rezultat din procesul de conversie termica a biomasei pentru obtinerea biocombustibililor. Transformarea acestui material primar în produs utilizabil îmbunătățește considerabil sustenabilitatea economica și viabilitatea procesului de producție a biocombustibililor. Un produs potențial de conversie a biocarbunelui este biocărbunele activat. In ultimul timp, cărbunii activi se obtin in cantitati semnificative din biomasa reziduala agricola (stiuletele de porumb, coji si samburi de fructe, coji de orez, alune, nuci,etc..) prin activare fizică tradițională folosind abur și CO<sub>2</sub> si activare chimică cu hidroxid de sodiu/potasiu, acid fosforic,activare cu microunde sau activarea cu lichide supercritice. Din păcate, majoritatea procesele actuale sunt scumpe și nu sunt capabile să producă cărbuni activi de înaltă calitate datorită conținutului ridicat de cenușă din material de pornire . Biocarbunele rezultat nu poate fi utilizat în scopuri comerciale, prin urmare, este nevoie de a dezvolta metode de obtinere de cărbuni activi din biocarbune, in acest fel se crește viabilitatea economică si a procesul de producere a biocombustibililor. Biocărbuni activi rezultati având caracteristici specifice ar avea avantajul de a fi mult mai performanti in aplicatiile unde se utilizeaza ( purificarea eficientă a apei, curățarea aerului de gaze nocive, recuperarea solvenților, suport pentru catalizatori precum și stocarea energiei).

**Descrierea inventiei**

Biocărbunii activati (activi) sunt materiale cu porozitate si suprafata specifica mare, utilizati în industrie pentru purificare și procese de recuperare precum și in aplicatii de remediere a mediului sau ca support pentru catalizatori. Contaminarea cu metale toxice a diferitelor surse de apă, poluarea mediului cu compusi toxici, producerea de energie regenerabila din diferite deseuri de biomasa sunt probleme care pentru remediere implica si utilizarea de carbuni activi care pot fi obtinuti din diferite materii precursoare precum carbune de mina, lemn, biomasa, deseuri agroindustriale. Producția de carbuni activi este o industrie în expansiune in intreaga lume, cu o creștere de peste 3% anual. Carbunele, atunci când este obtinut prin carbonizare sau piroliza, este un material relativ inactiv , posedă o arie de suprafată limitată, de câțiva metri pătrați pe gram. Pentru a spori activitatea acestor materiale au fost dezvoltate o serie de metode de tratament. Acestea includ

1 





tratamentul chimic al materialului precursor cu diverse săruri sau acizi înainte de piroliza sau un tratament al produsului deja pirolizat cu abur, aer sau dioxid de carbon la temperatură ridicată. Cărbunii activi pot reține preferențial compuși organici și materiale nepolare din medii lichide sau gazoase. Această capacitate este atribuită proprietăților fizice precum porozitate ridicată și suprafața specifică mare [1,2]. Cărbunii activi au fost obținuți în mod tradițional prin piroliză și activarea materiei prime vegetale, materiile prime vegetale având un conținut relativ ridicat de carbon și randamentul obținut a fost considerat acceptabil. Foarte puține studii au evaluat deșeurile animale sau deseurile de la ferme de pasari, ca sursă de carbon pentru producerea de carbuni activi. Deșeurile cum ar fi gunoiul rezultat de la pasari de curte, au în general un conținut mai mic de carbon elementar și pot produce randamente mai mici decât materialul vegetal atunci când ambele surse sunt pirolizate și activate în aceleași condiții (temperatura, timp de carbonizare/piroliza). Cărbunele activat derivat din plante s-a demonstrat recent că are performanțe similare pentru reținerea ionilor de metale ca unele rășini schimbătoare de cationi comercializate [3]. Această proprietate este rezultatul încărcării ridicate cu sarcini negative a suprafeței prin chimisorbtia de oxigen în timpul tratamentului de activare la temperatura ridicată. În plus aceste materiale carbonice activate au capacitatea de a adsorbi compuși organici volatili și alți compuși non-polari datorită suprafeței non-polare și a structurii poroase. Prima etapă în obținerea de biocarbuni activați constă în obținerea biocarbunelui. În literatura sunt prezentate o serie de brevete care se referă la producerea biocarbunelui. Patentul No. US 8,361,186 B1, descrie metode și sisteme utilizate pentru piroliza biomasei pentru a obține produși, între care și biocarbune. Biomasa utilizată fiind diversă și biocarbunele rezultat are proprietăți diferite. Patentul No. US 2014/0162873 A1, prezintă metode de producere de carbuni activi de calitate superioară din biocarbune, precum și tehnicile utilizate pentru creșterea performanțelor de adsorbție a acestora, cu utilizări în purificarea apei. Patentul No. US 8,709,122 B2/2014 descrie metoda de producere a unui biocarbune oxigenat posedând proprietatea de schimb cationic. Brevetul US 9,809,502 B2/2017 prezintă obținerea de biocarbune care apoi este tratat cu substanțe chimice pentru a obține un biocarbune activ cu proprietăți fizice considerate a avea cel mai mare impact asupra creșterii plantelor și/sau ameliorarea solului. Referințele menționate nu prezintă date despre obținerea de biocarbune și apoi de material puternic activat pornind de la gunoi, de exemplu de la gunoi de pasari de curte. Există câteva publicații de dată destul de veche care au încercat să studieze acest aspect. Astfel Bilitewski, în lucrarea intitulată "Production and Possible Applications of Activated Carbon from Waste" (Recycling Berlin, 79 Int. Recycling Cong. Thome-Kozimiensky, Ed, Berlin V1, 1979, 714-721) a obținut carbune din deseuri de la pasari de curte prin activare cu abur, utilizând un reactor cu pat fluidizat. El a arătat că utilizând gunoiul de la pasari de curte s-a obținut un carbune cu o arie de suprafață de 60.5 m<sup>2</sup>/g, un conținut de carbon elementar de 27.5% și un conținut de cenușă de 52.4%. Autorul a concluzionat că din gunoiul de pasari se obține doar carbune de calitate scăzută, în principal datorită ariei suprafeței sale reduse și conținutului ridicat de cenușă. Shinogi et al., în lucrarea intitulată "Basic Characteristics of Low-Temperature Carbon Products from Waste Sludge" (Adv. Environ. Res., 2003, 7, 661-665) a obținut prin piroliza gunoiului de grajd la 380° C, în atmosfera limitată de aer, carbune cu o arie de suprafață scăzută de 2.2 m<sup>2</sup>/g, un conținut de cenușă de 25.6% și un conținut de carbon de 49.2%. Autorii au precizat că produsul poate fi utilizat în principal ca amendament pentru sol datorită conținutului ridicat de fosfor, azot și potasiu.

În timp ce există diferite metode pentru a produce carbuni activi derivați din plante sau materiale derivate din plante [1-3], care prezintă bune performanțe de adsorbție, rămâne o necesitate obținerea de carbuni activi și din alte surse de carbon precum deseurile organice de la animale (gunoi de pasari, gunoi de grajd, namoluri de epurare, etc.) și dezvoltare de metode noi de activare.

*Această invenție înlătură aceste dezavantaje și descrie o metodă și un produs, biocarbune, care este obținut din gunoi de la pasari de curte. Acesta este în continuare tratat fizic și*

2 




chimic și transformat în biocarbune activat, cu performante de adsorbție sporite, care îl fac utilizabil pentru diferite aplicații (de mediu, catalitice, generare de energie)

*Elementele de noutate ale invenției se referă la :*

*În această invenție s-a dezvoltat un nou proces de obținere de biocărbuni activați din gunoi de la pasări, utilizând procesul de piroliză (carbonizare), urmat de activarea prin tratament combinat (fizic și chimic) a biocarbunelui rezultat. Înlocuirea materiei prime, precum lemnul sau carbunele de mină din care se produce în mod uzual carbunele activat comercial, cu un deșeu organic precum gunoi de grajd/gunoi de la pasări, care are o compoziție diferită reprezintă un alt element de noutate. Biocarbunii produși prin procedeul descris în această invenție posedă o suprafață activă ridicată de cel puțin 250 m<sup>2</sup>/g, un conținut ridicat de fosfor/potasiu, la cel puțin 3.5- 4.0% în greutate și prezintă capacitate de adsorbție ridicată atât pentru compuși organici volatili cât și ioni metalici. În conformitate cu această descoperire, este rezolvată o problemă tehnică, aceea de a oferi un procedeu nou de obținere de biocărbuni și biocărbuni activați din gunoiul de grajd sau gunoi de pasări, un deșeu agroindustrial care poluează și nu este reciclat. Un alt element de noutate al acestei invenții este acela de a furniza biocărbuni activați din gunoi de la pasări cu potențial ridicat în adsorbția compușilor organici volatili. Un alt obiectiv de noutate al invenției este de a oferi un produs cu o valoare adăugată care poate fi derivat din gunoi de la pasări și a asigura o reutilizare a acestui deșeu organic.*

Prezența invenției implică dezvoltarea de biocărbuni activați din gunoi de la pasări de curte care posedă o capacitate de adsorbție îmbunătățită pentru poluanți organici. Invenția este descrisă în corelație cu Figurile 1,2,3,4. Sursa de carbon pentru biocarbunii activați rezultați conform prezentei invenții poate fi gunoiul de la oricare din pasările de curte sau o combinație de la acestea (găini, curcani, rațe, găște, prepeliță, etc), gunoi de grajd, namoluri de epurare, etc. Carbonizarea sau piroliza gunoiului, urmată de activare și reținerea P/K prezentă inițial în gunoi, sub formă de ioni de fosfați, în matricea de biocarbune activat îmbunătățesc proprietățile biocarbunelui și cresc performanțele de adsorbție ale acestuia. Gunoiul de la pasări utilizat în această invenție este sub formă de extrudate care conține asternut din paie, talaj, aschii din lemn moale, precum salcie, plop, pin (<10-20%), excremente de la pasări (50-60%) resturi de fulgi și hrană (max 20%)(Fig. 1). Deși gunoiul poate fi supus carbonizării în mod direct, în varianta de realizare preferată, gunoiul de grajd este așa cum s-a precizat peletizat. Materialul obținut dintr-o unitate de creștere a păsărilor de curte este un amestec eterogen cuprinzând o gamă largă de dimensiuni ale particulelor, și prin urmare, de preferință este măcinat și transformat în particole, în general cu dimensiune uniformă ( $\leq 1-2$  mm), care mai departe este peletizat în peleti cu dimensiunea  $\varnothing = 3-5$  mm;  $l = 6-8$  mm (Fig.2). În timp ce biocarbunele activat sub formă de pulbere nu este potrivit pentru a fi utilizat în coloane de adsorbție datorită spațiului redus de goluri în patul așezat în coloana care determină o curgere slabă a fluidului (gaz, lichid), biocarbunele peletizat asigură o curgere optimă a fluidului.

Gunoiul proaspăt de pasări are de obicei un conținut ridicat de umiditate îngreunând măcinarea, astfel, de preferat, gunoiul este mai întâi uscat natural, până la un conținut de umiditate mai potrivit pentru măcinare, de preferință mai puțin de aproximativ 10% în greutate. În timp ce acest conținut scăzut de umiditate facilitează măcinarea, conținuturi mai mari de umiditate sunt dorite pentru peletizare (niveluri scăzute de umiditate nu favorizează peletizarea și peleti rezultați sunt ușor friabili), prin urmare, gunoiul maruntit este rehidratat la un conținut de umiditate adecvat (~ 15-25%) pentru producerea de peleti rezistenți și durabili. De asemenea, se prevede că pot fi adăugați opțional și lianți la gunoi pentru a facilita în continuare peletizarea, deși eficacitatea adsorbțivă ar putea fi în consecință redusă. Adăugarea de lianți la gunoi permite peletizarea la un conținut de umiditate mai scăzut decât este necesar și poate îmbunătăți durabilitatea peletilor.

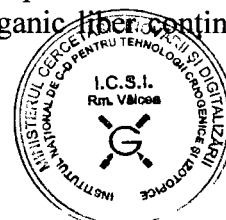
Pot fi utilizați o varietate de lianți cum ar fi gudron de cărbune sau gudron de lemn, precum și lianți naturali, cum ar fi amidonul sau melasa. Dimensiunea peletilor poate varia, cu toate acestea, pentru o activare optimă, așa cum este descris mai jos, dimensiunea preferată a peletilor este



între aprox un diametru de 3- 6 mm si o lungime de 6-9mm. Carbonizarea sau piroliza se efectuează prin încălzire a gunoii măcinat și peletizat ,în intervalul de temperatură de la aproximativ 500°C. 700°C până la 900°C sub atmosfera inerta, pentru o perioadă de timp care sa asigure carbonizarea totala a materialului, aceasta perioada variind de la aproximativ 30 min până la aproximativ 90 min, cel mai preferabil timp de aproximativ 60 până la aproximativ 75 min. După piroliză, materialul carbonizat este pus în contactat cu abur/CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> în condiții de timp, debit și temperature suficiente pentru a efectua activarea în mod substanțial a particulelor de material carbonizat. În conformitate cu această invenție aceste condiții de activare sunt selectate in asa fel incat sa genereze biocărbune activ având o suprafață BET a biocarbunelui mai mare sau egala cu 250 m<sup>2</sup>/g , de preferat mai mare de 300 m<sup>2</sup>/g. Procesul de activare este în mare măsură asigurat de fenomene de transport care implică procese de difuzie și in aceasta situatie dimensiunea particulelor materialului carbonizat afectează rata și gradul de activare realizat. În varianta de realizare preferată, în aceasta invenție , gunoii de pasari carbonizat este activat prin încălzire cu abur/CO<sub>2</sub> la o temperature de la aproximativ 700 până la aproximativ 900°C, cel mai preferabil de la aproximativ 750 până la aproximativ 850°C, timp de aproximativ 20 până la aproximativ 75 min, de preferință pentru aproximativ 30 până la aproximativ 60 min. Activarea se realizeaza în reactorul de piroliza prin antrenarea vaporilor de apa sau a CO<sub>2</sub> de un flux de gaz inert , precum azotul. Cantitatea de vaporii de apa sau CO<sub>2</sub> în fluxul de azot poate fi variabil, si poate varia între aproximativ 10 până la aproximativ 20% , cu debite între aproximativ 30 până la aproximativ 80 ml/min, iar între acestea aproximativ 40 până la aproximativ 60 ml/ min. fiind de preferat. Folosind condițiile descrise mai sus, se obtin biocarbuni activati având o suprafață BET mai mare de 250 m<sup>2</sup>/g, chiar și peste 450 m<sup>2</sup>/g. Desi un debit mai mare ar putea fi utilizat, astfel de rate putand duce la o mai mare ardere a agentului de activare ,mărind semnificativ dimensiunea porilor în interiorul particulei matricei de biocarbune ,se reduce insa suprafața activă a biocarbunelui și in consecinta se reduce astfel eficacitatea ( capacitatea de adsorbție) în timpul utilizării. Pe de alta parte , utilizarea debitului sub 30 ml/min poate duce, de asemenea, la o eficacitatea scăzută a biocărbunelui activat datorită scăderii activării ( reducerea porozitatii formate in timpul activarii). Într-o alternativă, de realizare, este de asemenea avut în vedere că activarea poate fi efectuată folosind CO<sub>2</sub> sau alt gaz de activare (de exemplu O<sub>2</sub> în N<sub>2</sub> la o concentratie mai redusa decat in aerul atmosferic, de preferat 10-15% O<sub>2</sub>) mai degrabă decât abur. La încheierea etapei de activare a biocarbunilor derivati din gunoi, acestia sunt lăsați să se răcească, in flux de gaz inert ,de preferință la temperatura ambiantă, înainte de expunerea la aer.

Înainte de utilizare, biocarbunii activați sunt de preferință spălați pentru a îndepărta cenușa rămasă în porii particulelor matricei și a crește performanța de adsorbție. Bioărbunii activati pot fi spălați cu un acid mineral (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) de preferat spalarea se realizeaza cu HCl de concentratie 0,1 M. După etapa de spalare cu acid, biocarbunii activati sunt clățiți cu apă distilata o dată sau de mai multe ori, de preferință de trei până la patru ori, pentru a elimina excesul de acid și a produce un biocarbune cu un pH apropiat de neutralitate (adică un pH între 6.5-8.0). Biocarbunii sunt apoi uscati la o temperatura suficienta pentru a reduce conținutul de umiditate al materialului, sub aproximativ 5% în greutate , de preferat temperatura de uscare este  $\geq 80^{\circ}\text{C}$ , iar durata de uscare este de cel puțin 8 ore, după uscare sunt pastrati în flacoane inchise pana la utilizare.

Trebuie mentionat faptul ca parametri de piroliza favorizeaza formarea de structuri plane de molecule de hidrocarburi care se suprapun unele peste altele și sunt menținute împreună de forțe atomice slabe cum sunt forțele de dispersie London. Straturile plane creează o structură de rețea în materialul pirolizat, dezvoltand astfel structura carbonului și formeaza structura de pori interni și externi in material. Rețeaua de hidrocarburi este in general în forma neregulată și este întreruptă în mod repetat de prezența porilor sau golurilor din structură. În timpul pirolizei, constituenții anorganici, cum este fosforul continut ca fosfat în gunoii initial ca parte a compoziției sale generale, sunt fie „prinsi” fizic, fie legati covalent (chimic), în cadrul structurii de rețea și sunt în general dificil de îndepărtat prin spălare ulterioară cu acid și/sau apă a biocarbunelui. În timpul activării cu abur, moleculele de apa reacționează cu materialul organic liber continut în structura



porilor biocarbonului și are loc îndepărtarea din acestia, crescând astfel volumul porilor și suprafața specifică corespunzătoare biocarbonilor activați rezultați din gunoiul utilizat ca materie primă. De asemenea are loc un proces de concentrare a mai multor ioni de fosfor la suprafața biocarbonului. În continuare, ionii de fosfor reținuți pot crea centri cu sarcină negativă pe suprafața materialului și acești centri pot reține particole încărcate pozitiv, cum sunt cationii metalici. Pe de altă parte, biocarbonii activați datorită prezentei pe suprafața a grupărilor organice pot reține compuși organici volatili (hidrofili/ hidrofobi). Biocarbonii activați conform prezentei invenției sunt produși la costuri mult mai reduse și pot fi utilizați ca adsorbanti în orice aplicație cunoscută în domeniu pentru care se utilizează și carbuni activi comerciali obținuți la costuri mai ridicate. Pentru a adsorbi contaminanții, fluidul de tratat (gaz, lichid) poate fi contactat cu biocarbonii activați prin metode convenționale, cum ar fi, dar fără a se limita la, un pat fix, un pat mobil, un pat fluid, o metoda de amestecare de tip suspensie sau de orice alt tip. Perioada optimă de contact poate varia în funcție de concentrația contaminanților, dimensiunea particulelor de biocarbon activat și metoda de contact și poate fi determinată cu ușurință de către utilizator. Următoarele exemple au scopul de a ilustra în continuare realizarea prezentei invenții și nu au scopul de a limita domeniul de aplicare al invenției.

#### *Exemple de realizare a invenției.*

Prezenta invenție este descrisă în corelație cu următoarele figuri:

FIG. 1. Imagini pentru: (a) –gunoi brut de pasari; (b) –peleti din gunoi de pasari; (c) –biocarbon obținut prin piroliza peletilor din gunoi de pasari;

FIG. 2. Schema de principiu cu etapele procedurii pentru prepararea biocarbonilor;


FIG. 3. Schema sistemului utilizat pentru testarea performanțelor de adsorbție a biocarbonilor activați;

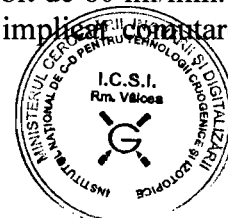
FIG. 4. Curbele de adsorbție pentru toluen la presiune normală și temperatura camerei. (adsorbanti: biocarbuni preparați din gunoi de pasari și biomasa reziduală)

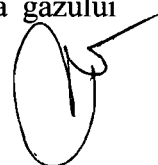
Procedura de obținere a biocarbonilor activați în conformitate cu prezenta invenție (Figura 2) constă din următoarele etape: (1) Utilizarea gunoiului de la pasari de curte în procesul de obținere biocarbuni; (2) Uscarea naturală a gunoiului; (3) Maruntirea gunoiului uscat la dimensiuni  $\leq 1-2$  mm; (4) Peletizarea materialului maruntit în peleti cu dimensiuni cuprinse între  $\varnothing = 3-6$  mm;  $l = 5-10$  mm; (5) Piroliza peletilor din gunoi de pasari; (6) Activarea cu abur a biocarbonului obținut prin piroliza; (7) Racirea sub curent de azot și extragerea biocarbonului activat rezultat din reactorul de piroliza; (8) Spălarea cu acid (HCl 0.1M) și apă a biocarbonilor; (9) Uscarea la  $105^{\circ}\text{C}$  a biocarbonilor activați produși; (10) Stocarea biocarbonilor activați în flacoane închise ermetic.

Conform procedurii au fost preparate trei probe de biocarbuni activați utilizând trei probe de gunoi recoltate de la o fermă de pasari locală, la un interval de 7 zile, așa cum se prezintă în tabelul 1. Analiza elementară, conținutul de cenusa și umiditate arată o sensibilă diferență între cele trei probe recoltate și analizate, ceea ce face ca biocarbonii rezultați să difere (Tabelul 1).

Toate procentele sunt în greutate, dacă nu se specifică altfel. Așa cum s-a precizat, gunoiul de la pasari de curte utilizat în aceste exemplificări a fost obținut de la o fermă de pasari locală. Acest gunoi a fost uscat natural timp de 6 zile la un conținut de umiditate mai mic de 10%, maruntit la o dimensiune a particulelor  $\leq 1$  mm. Pentru materialul maruntit rezultat s-a determinat compoziția elementară a carbonului total, azotului, fosforului, potasiului și sulfului și de asemenea s-a determinat conținutul de cenusa și umezeala, apoi gunoiul maruntit a fost peletizat cu un peletizor, rezultând peleti cilindrici cu  $\varnothing = 4-6$  mm și lungimea  $l = 6-8$  mm (Fig. 1b) Pentru peletizare nivelul de umiditate a fost adus la 15- 25 % prin amestecarea într-un blender a gunoiului uscat și maruntit, cu o cantitate de apă corespunzătoare. Apoi, o cantitate de 50 g de peleti au fost pirolizați într-un reactor de piroliza la  $700^{\circ}\text{C}$  timp de o oră sub un flux de azot gazos setat la un debit de 60 ml/min. După cele 60 min timp de piroliza s-a realizat activarea cu abur, etapa care implică introducerea gazului

5 





purtator(N<sub>2</sub>) la debitul de 60 ml/min, printr-un vas barbotor (ø = 50mm; h=200 mm) care contine 100 ml apa si este plasat intr-o baie de apa la temperature de 100°C, producandu-se vapori apa si acestia sunt antrenati de catre gazul purtator(N<sub>2</sub>). Amestecul N<sub>2</sub>- vapori de apa este trecut peste biocarbunele din reactor, a carui temperatura a fost ridicata la 800°C, activarea fiind mentinuta timp de 60 min. Dupa aceasta perioada, s-a intrerupt incalzirea reactorului si alimentarea cu vapori de apa prin by-pasarea barbotorului de catre fluxul de azot si peste biocarbune in reactor s-a trecut numai gazul purtator N<sub>2</sub>, pana la racirea complete a materialului la temperature camerei. Cantitatea de vapori de apa trecuta peste biocarbune s-a determinat prin diferenta dintre cantitatea initiala de apa introdusa in vasul barbotor (100 ml) si cantitatea ramasa in vasul barbotor dupa cele 60 min de activare a materialului din reactor. Dupa racire, biocarbunele a fost scos din reactor si cantarit , apoi materialul a fost plasat intr-un vas si spalut prin adaugarea a 100ml HCl (0,1 M) , agitare si mentinere timp de minim 10 min si maxim 20 min in contact cu solutia de HCl, apoi solutia de HCl a fost indepartata prin decantare si ulterior s-au realizat trei spălări separate a biocarbunelui cu apă distilata, spalare urmata de uscare in etuva ,la 105°C , timp de 8 ore. Dupa uscare biocarbunii s-au racit la temperatura camerei prin intreuperea incalzirii etuvei , apoi s-a determinat masa prin cantarire si s-a realizat analiza elementara a carbonului total, azotului, fosforului, potasiului și sulfului. Continutul de cenușă și umezeala au fost deasemenea determinate. Rezultatele sunt prezentate în tabelul 1. Biocarbunii rezultati sunt stocati in flacoane inchinse ermetic.

Tabelul 1. Analiza elementara, continutul de cenusa si umiditate pentru probe de gunoi de pasari si biocarbunii corespunzatori obtinuti (%).

Proba	C <sub>T</sub>	N	P	K	S	Cenusa	Umiditate
P1(gunoi) (ø = 4mm; l= 6-8 mm)	34.25	3.32	1.75	3.76	0.71	20.25	3.45
P2(gunoi) (ø = 4mm; l= 6-8 mm)	35.41	4.75	1.87	2.93	0.69	16.55	9.23
P3(gunoi) (ø = 4mm; l= 6-8 mm)	34.85	3.82	2.25	2.76	0.65	16.77	8.65
BC <sub>P1</sub> (Biocarbune din P1)	25.84	0.84	4.85	3.32	0.62	64.84	0.91
BC <sub>P2</sub> (Biocarbune din P2)	30.45	1.43	7.35	4.65	1.55	60.86	2.03
BC <sub>P3</sub> (Biocarbune din P3)	32.16	1.15	7.82	4.12	0.87	59.65	2.17

C<sub>T</sub>-carbon total;P1,P2,P3-Probe de gunoi de pasare brut (Fig.1a); BC<sub>P1</sub>,BC<sub>P2</sub>,BC<sub>P3</sub>- Probe Biocarbuni obtinuti conform prezentei inventii(Fig.1b)

Elementele carbon, azot și sulf pot fi volatilizate în timpul pirolizei și activării biocarbunelui rezultat din proba de gunoi. Procentul lor se schimbă între probele initiale si probele de biocarbune rezultate, ceea ce reflecta ca procesul de volatilizare ar fi putut avea loc. Elementele fosfor și potasiu nu sunt volatile și o creștere a concentrației lor reflectă o volatilizare a altor elemente majore din probele de gunoi precum N,S. Creșterea conținutului de carbon si a conținutul cenușii reprezinta o confirmare a prezenței altor elemente nevolatile, mai ales ioni metalici și anionii aferenti acestora. Conținutul ridicat in cenușă al biocarbunilor se datoreste prezentei constituenților anorganici (fosfor, potasiu, etc.) care sunt greu de îndepărtat prin spalare cu acid și apă.

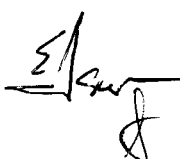
Biocarbunii activati rezultati (BC<sub>P1</sub>,BC<sub>P2</sub>,BC<sub>P3</sub>) au fost evaluati, in ceea ce priveste randamentul de carbune, aria superficiala BET, densitatea in vrac, rezistenta la safaramare si continutul de cenusa. Rezultatele obtinute au fost comparate cu doua tipuri de carbuni activati, preparati si activati in aceleasi conditii din shrot de rapita si coji de nuc .

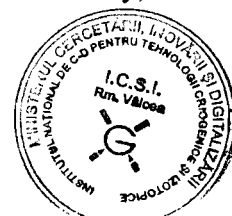
Continutul de biocarbune a fost calculate cu relatia(1);

$$\text{Randament biocarbune (\%)}: \eta = (M_{BCPX}) \times 100 / M_{PX} \quad (1)$$

Unde M<sub>BCPX</sub> reprezinta masa probei de gunoi peletizat care este supusa procesului de piroliza; M<sub>PX</sub> reprezinta masa probei de biocarbune obtinut dupa piroliza;

Aria suprafetei a fost determinate prin metoda BET, densitatea in vrac, ρ (cm<sup>3</sup>/g) a fost determinata conform ASTM C29/C29M- Standard Test Method for Bulk Density, iar rezistenta la

6 





sfaramare a fost determinata pe baza standardului ASTM D4058-96(2020) - Standard Test Method for Attrition and Abrasion. Caracteristicile determinate sunt prezentate in tabelul 2.

*Tabelul 2. Randamentul si caracteristicile fizico-chimice ale biocarbunilor activati obtinuti din gunoi de pasari si biocarbuni produsi din biomasa reziduala (shrot de rapita si coji de nuci).*

Proba	$\eta(\%)$	$S_{BET}(m^2/g)$	$\rho_{vrac}(cm^3/g)$	$R_{sfarmare}$	Cenusa(%)	Umiditate(%)
BC <sub>P1</sub> (Biocarbune din P1)	28.81	397	0.63	24.05	64.84	0.91
BC <sub>P2</sub> (Biocarbune din P2)	30.04	446	0.56	17.8	60.86	2.03
BC <sub>P3</sub> (Biocarbune din P3)	29.06	442	0.59	23.76	59.65	2.17
BC <sub>SR</sub>	19.25	664	0.42	15.77	28.76	2.64
BC <sub>WS</sub>	23.07	535	0.54	13.85	33.45	2.22

BC<sub>SR</sub>- Biocarbune din shrot rapita ;BC<sub>WS</sub>- Biocarbune din coji de nuci;

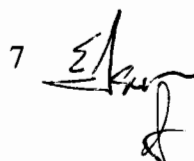
Biocărbunii activați obținuți din gunoi de pasări sunt mai denși dar mai casanți în comparație cu biocărbunii obținuți din biomasa reziduala (shrot de rapita, coji de nuci). De asemenea, au o suprafață mai mică decât biocărbunii obținuți din biomasa reziduala. Suprafața specifică mai mică prezentată de toate probele de biocărbunii din Tabelul 2 se datorează temperaturii mai scăzute de activare (800°C) și timpului mai scurt de activare cu abur (60 min), comparativ cu cărbunii activi comerciali, care prezintă suprafața specifică  $\geq 900 m^2/g$  dar sunt obținuți la temperatura mai ridicată (950- 1000°C) și un timp de activare mai lung, cel puțin 120 min. Toate aceste caracteristici depind de caracteristicile fizice și chimice ale materiei prime utilizate pentru producere.

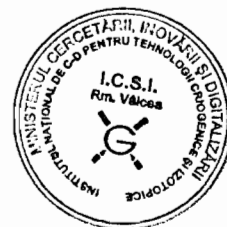
Biocărbunii preparați conform prezentei invenții au fost evaluați pentru adsorbția vaporilor de toluen dintr-un flux de azot gazos. Pentru o posibilă aplicație a biocărbunilor obținuți conform prezentei invenții la curățarea bio-singazului rezultat la conversia termochimică a biomasei, s-a experimentat adsorbția toluenului, deoarece acesta este compusul majoritar al gudronului ce însoțește fracția de bio-singaz. Pentru a simula cât mai aproape posibil procesul real de adsorbție, experimentele de adsorbție au fost efectuate în condiții de presiune atmosferică și temperatura camerei. Sistemul utilizat pentru experimentele de adsorbție a vaporilor de toluen este prezentat în Figura 3. Vaporii au fost obținuți prin încălzirea toluenului pe o baie de apă. Coloana de adsorbție a fost din sticlă, 150 mm lungime și 12 mm în diametru interior. Adsorbantul din coloana de adsorbție a fost fixat între două straturi de vată de sticlă și vaporii de toluen au trecut prin patul de adsorbant de la stânga la dreapta. Întregul sistem a fost controlat de debitul masic de gaz, conducta sistemului a fost realizată din furtun siliconic stabil chimic. Experimentul de adsorbție a fost efectuat continuu, azotul gazos din butelia de gaz a traversat sistemul ca gaz purtător prin supapa de control al presiunii. După ce debitul de gaz N<sub>2</sub> a fost stabil, gazul purtător cu un debit constant (50 ml/min) a trecut prin vasul cu toluen pentru a antrenă vaporii, care împreună cu azotul au intrat în coloana de adsorbție care conținea 5 g biocarbune și aceștia au fost adsorbiți timp de 60 de minute, când adsorbția a ajuns la echilibru, acest timp de adsorbție a fost stabilit pe baza unor teste preliminare de adsorbție pentru diferiți timpi de adsorbție (variația în greutate a coloanei de adsorbție care conține pat de adsorbant a fost urmărită până la obținerea unei greutăți constante). Performanța de adsorbție pentru toluen a biocărbunilor a fost realizată separat pentru fiecare probă de biocarbune. Concentrația de toluen în azot a fost de max 1000 ppm și timpul de adsorbție a fost menținut la 60 min pentru toate probele.

O balanță electronică sensibilă a fost utilizată pentru a măsura modificarea masei coloanei de adsorbție care conține biocărbunele, înainte și după testul de adsorbție, și a fost obținută cantitatea de saturație la adsorbția toluenului pentru fiecare probă de biocarbune. S-au făcut cel puțin trei determinări pentru fiecare experiment și valoarea dată reprezintă media acestor determinări. Eroarea de determinare a fost de  $\pm 0.5\%$ . Pentru calcul au fost utilizate următoarele formule (2 și 3):

$$Q = m_e - m_0 / m_{bc} \quad (2)$$

$$Q_t = m_t - m_0 / m_{bc} \quad (3)$$

7 

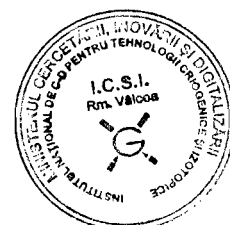
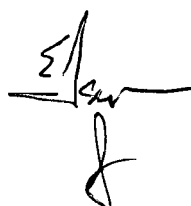






Unde  $Q_e$  (mg/g) reprezintă capacitatea de adsorbție la echilibru;  $Q_t$  (mg/g) reprezintă capacitatea de adsorbție la  $t$  min;  $m_0$  (g) este masa totală a coloanei de adsorbție împreună cu patul de adsorbție, înainte de adsorbție;  $m_e$  (g) reprezintă masa totală a coloanei de adsorbție împreună cu patul de adsorbție după adsorbția la echilibru;  $m_t$  (g) reprezintă masa coloanei de adsorbție împreună cu patul de adsorbție la  $t$  min;  $m_{bc}$  reprezintă masa de biocarbune din coloana de adsorbție. Pentru a elimina influența instrumentelor asupra rezultatelor, toate experimentele au fost efectuate cu teste martor fără probe de biocarbune și fiecare experiment a fost repetat de trei ori, rezultatul fiind media acestor determinări.

Pentru a evalua performanța de adsorbție a biocarbunilor activați la temperatura camerei, s-au efectuat teste de adsorbție pe toluen. După cum se poate observa în Fig. 4, probele de biocarbuni activați conform prezentei invenții au prezentat o capacitate de adsorbție pentru toluen la temperatura camerei și presiune normală de la 132 la 146 mg/g și un timp de adsorbție de 50-60 min. Capacitatea de adsorbție pentru cele trei probe de biocarbuni este destul de apropiată, nu s-a constatat o variație semnificativă. Biocarbunii preparați în aceleași condiții ca cei obținuți din gunoi de pasări au prezentat o capacitate de adsorbție mai mică, variind de la 74 la 89 mg/g, ceea ce arată că materia primă este un factor cheie care afectează performanța de adsorbție, din diferite materii prime rezultând diversi biocarbuni cu capacități de adsorbție diferite. Biocarbuni activați pe bază de gunoi de pasări au mai bune proprietăți de adsorbție a toluenului, aceștia, în general, au adsorbit semnificativ o cantitate mai mare de toluen decât biocarbunii obținuți din biomasa reziduală (șrot de rapita, coji de nuci) când toți biocarbunii au fost obținuți în aceeași condiție de piroliză și activare. Aceste rezultate indică faptul că aceste rezultate se datoresc în primul rând mai mult sursei de materie primă și nu condițiilor de piroliză și activare care au fost aceleași pentru toate cazurile. În acest context, gunoiul de pasări poate avea componente anorganice, cum ar fi fosfor și fosfat, prezent în concentrații mai mari decât se găsește în biocarbune obținute din șrot de rapita și coji de nuci care conferă proprietăți îmbunătățite de adsorbție biocarbunilor rezultați. Trebuie spus că descrierea detaliată de mai sus poate suferi modificări și pot fi făcute variații în parametri dar fără a se îndepărta de la conținut și domeniul de aplicare al invenției.



**Bibliografie.**

- [1] Bucheli , et al . , “ Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Polychlorinated Aromatic Compounds in Biochar , " Biochar for Environmental Management , Ch . 21 , pp . 595 - 622 ( Jan . 2015 ) .
- [2] Gray , et al . , “ Water Update in Biochars : The Roles of Porosity and Hydrophobicity ; Biomass and Bioenergy , " vol . 6 , No . 1 , pp . 196 205 ( Jan . 23 , 2014 )
- [3] Hadjittofi , et al . , “ Activated Biochar Derived from Cactus Fibres —Preparation , Characterization and Application on CU ( II ) Removal from Aqueous Solutions , ” Bioresource Technology , vol . 159 , pp .460 - 464 ( May 2014 ) .
- [4] Bilitewski , in lucrarea intitulata “Production and Possible Applications of Activated Carbon from Waste' (Recycling Berlin, 79 Int. Recycling Cong. Thome-Kozimiensky, Ed,Berlin V1, 1979, 714-721
- [5] Shinogi et al., “Basic Characteristics of Low-Temperature Carbon Products from Waste Sludge”, Adv. Environ. Res., 2003, 7, 661-665
- [6] David Shearer, et al. Patent No.: US 8,361,186 B1/2013
- [7] Zhengrong Gu, Patent No. US 2014/0162873 A1
- [8] James Lee, et al., Patent No. US 8,709,122 B2/2014
- [9] Ranko Bontchev, et al., Patent US 9 , 809 , 502 B2/2017
- ASTM C29/C29M- Standard Test Method for Bulk Density*
- ASTM D4058-96(2020) - Standard Test Method for Attrition and Abrasion*

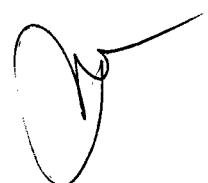
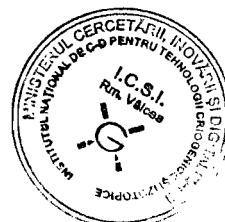
21  
Kra  
J



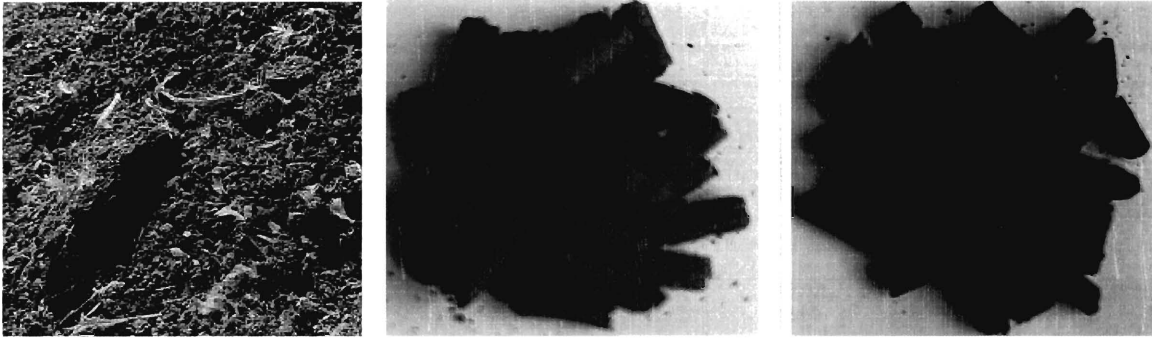
Q

**Revendicari.**

1. Procedeu de obtinere a biocărbunilor activati care cuprinde: (1) utilizarea ca materie prima a gunoiului de păsări de curte;(2) uscarea naturala a gunoiului ;(3)maruntirea gunoiului uscat la dimensiuni  $\leq 1-2$  mm; (4) peletizarea materialului maruntit in peleti cu dimensiuni cuprinse intre  $\varnothing = 3-6$  mm;  $l = 5-10$  mm; (5) piroliza peletilor din gunoi de pasari ;(6) activarea cu abur a biocărbunilor obtinuti prin piroliza în condiții eficiente pentru a produce biocărbuni activi având o suprafata  $S_{BET}$  mai mare de  $200 \text{ m}^2/\text{g}$ ;
2. Procedeu conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că probele de gunoi de pasăre menționate sunt selectate din grupa formată din material continand strat din paie, talaj, rumegus din lemn,resturi de hrana si excremente de la păsări de curte;
3. Procedeu conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că gunoiul de pasări menționat este uscat natural, maruntit la dimensiuni  $\leq 1-2$  mm si peletizat in peleti cu dimensiuni cuprinse intre; diametru( $\varnothing$ ) = 3-6 mm; lungimea( $l$ ) = 5-10 mm;
4. Procedeu conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că materialul peletizat este pirolizat in mediu lipsit de oxigen o perioada timp ,în condiții eficiente pentru carbonizare gunoiului;
5. Procedeu conform revendicării 1, în care activarea cuprinde contactarea biocărbunelui obtinut prin carbonizare cu abur intr-un raport între aproximativ 0.1 până la aproximativ 5.0 mg/kg min, la o temperature între aproximativ 700 până la aproximativ 900°C, timp de aproximativ 15- până la aproximativ 75 minute si, care mai cuprinde spălarea biocărbunelui activ cu acid mineral pentru a îndepărta cenușa din acesta,urmat de spălarea cu apă pentru indepartarea urmelor de acid;
6. Procedeu conform revendicării 1, în care condițiile menționate pentru activarea biocărbunelui pe baza de gunoi sunt eficiente pentru a produce biocărbune activ având o suprafață  $S_{BET}$  mai mare decât aproximativ  $200 \text{ m}^2/\text{g}$ , un conținut de fosfor mai mare de 4.0% in greutate, o densitate in vrac ( $\rho_{vrac}$ ) cuprinsa intre  $0.55-0.65 \text{ cm}^3/\text{g}$  si un continut de umiditate  $< 2.2\%$  in greutate.

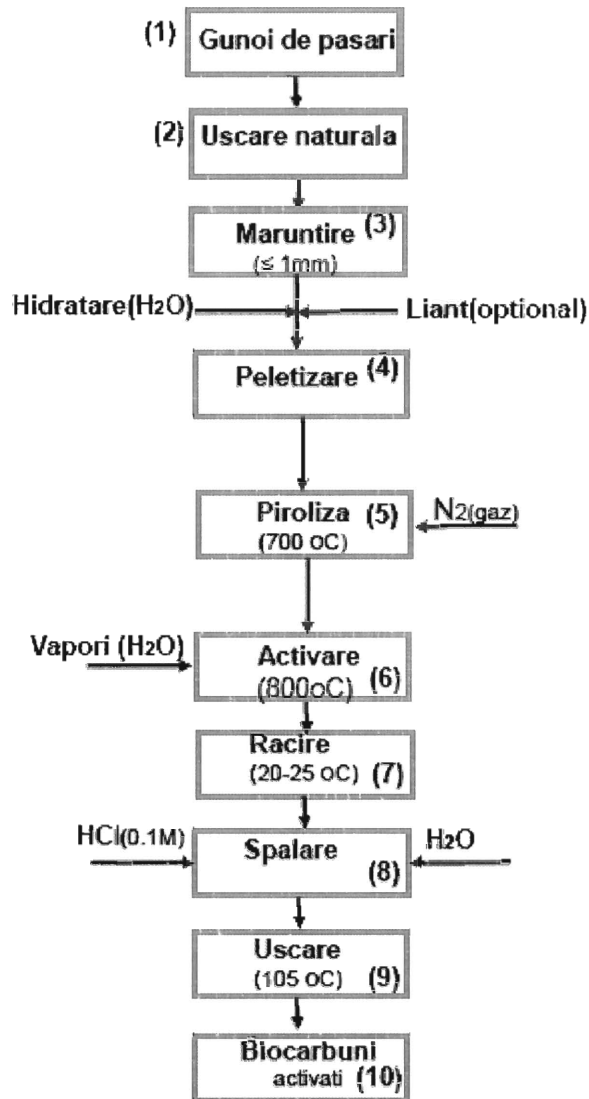


## Figuri



**Figura 1.** Imagini pentru: (a) –gunoi de pasari brut;(b) –peleti din gunoi de pasari; (c)-biocarbune obtinut prin piroliza peletilor din gunoi de pasare;



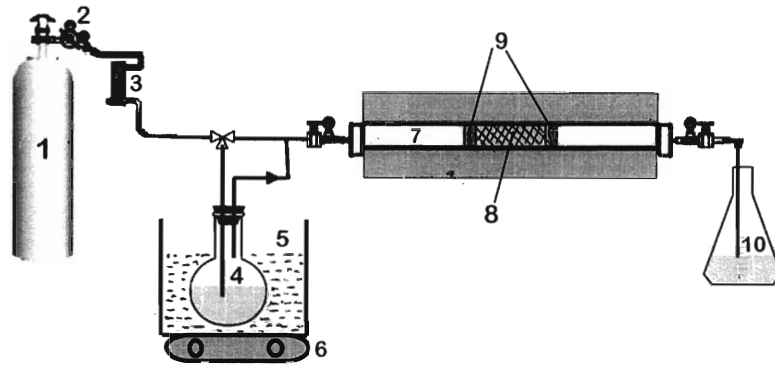


*Figura 2 . Schema de principiu pentru procedeul de preparare din gunoi de pasari a biocarbunilor activati*

*[Handwritten signature]*



*[Handwritten signature]*

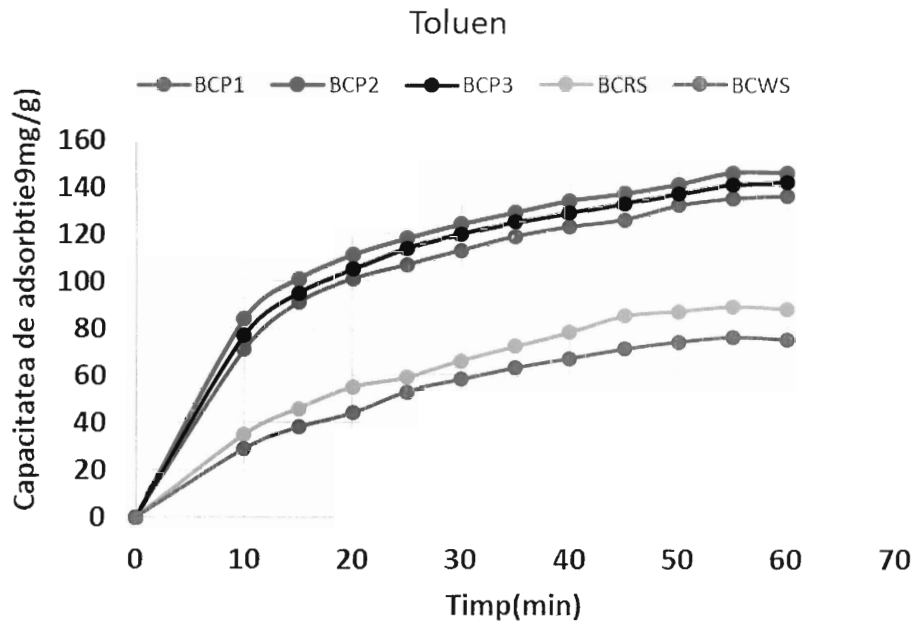


**Figura 3.** Schema sistemului experimental de testare a performanțelor de adsorbție a biocarbunilor activați : (1) butelie cu azot gazos; (2) manometru; (3) debitmetru; (4) balon cu toluen lichid; (5) baie de apă; (6) plita electrica (7) coloana de adsorbție; (8) pat adsorbant din biocarbune; (9) strat de vată de sticlă; (10) vas cu alcool etilic sau apă.

Σ/aw  
f



aw



**Figura.4.** Curbele de adsorbție pentru toluen la presiune normală și temperatură camerei. (adsorbanti: biocarbuni preparați din gunoi de pasări și biomasa reziduală)

*[Handwritten signature]*



*[Handwritten signature]*