



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **112819** (13) **C2**
(51) МПК
C01B 31/08 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(21) Номер заявки: а 2015 05195	(73) Власник(и): НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ХАРЧОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ, вул. Володимирська, 68, м. Київ, 01601 (UA)
(22) Дата подання заявки: 27.05.2015	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: UA 61059 U, 11.07.2011 US 5064805 A, 12.11.1991 CN 1562739 A, 12.01.2005 CN 101209840 A, 02.07.2008 CN 101492161 A, 29.07.2009 BY 15994 C1, 30.06.2012 RU 2534801 C1, 10.12.2014
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: 25.10.2016	
(41) Публікація відомостей про заявку: 25.12.2015, Бюл.№ 24	
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 25.10.2016, Бюл.№ 20	
(72) Винахідник(и): Кузьмін Олег Володимирович (UA), Шендрік Тетяна Георгіївна (UA), Кучеренко Володимир Олександрович (UA), Тамаркіна Юлія Володимирівна (UA), Мирончук Валерій Григорович (UA), Топольник Віра Григорівна (UA)	

(54) СПОСІБ ВИРОБНИЦТВА АКТИВНОГО ВУГІЛЛЯ ІЗ КАРБОНІЗАТУ ДЕРЕВИНИ

(57) Реферат:

Винахід належить до галузі вуглекислого виробництва, конкретно до способу отримання активного вугілля із карбонізату деревини для лікєро-горілкового виробництва. Заявлено спосіб виробництва активного вугілля із карбонізату деревини, що включає змішування вуглецевмісної сировини з гідроксидом калію у масовому співвідношенні 1:0,5-1:1, карбонізацію та активацію суміші при температурі 600-800 °С, відмивання водою та сушіння, причому як вуглецевмісну сировину використовують карбонізовані деревні відходи з вологістю 35-65 % та коефіцієнтом виходу 30-40 %, які утворюються в процесі копчення харчових продуктів при піролізі деревної тріски листяних порід розміром 6×12×3 мм з початковою вологістю 8-12 % та температурою піролізу 300-500 °С, отриманий карбонізація попередньо висушують до постійної маси, насичують та витримують у водному розчині гідроксиду калію, повторно висушують, після чого здійснюють карбонізацію та активацію при неізотермічному нагріванні до температури активації при подальшій ізотермічній витримці, отримане активне вугілля з коефіцієнтом виходу 70-80 % фракціонують на ситах з отворами діаметром 3,6 мм, 1,0 мм та піддоні з відбором робочої фракції 1,0-3,6 мм.

UA 112819 C2

Винахід належить до галузі вуглекислотного виробництва, конкретно до способу отримання активного вугілля із карбонізату деревини для лікоро-горілчаного виробництва.

За найближчий аналог (прототип) прийнятий спосіб отримання поруватого вуглецевого матеріалу з бурого вугілля (Патент України № 61059, МПК C01 B 31/08, опубл. 11.07.2011, Бюл. № 13) методом хімічної активації для виготовлення сорбентів з великою питомою поверхнею та розвиненим поровим простором, який передбачає подрібнення бурого вугілля до фракції 1-2 мм, змішування вугілля з гідроксидом калію у твердому вигляді, карбонізацію та активацію суміші при температурі 600-800 °С, відмивання водою та сушіння, причому на змішування подають буре вугілля та гідроксид калію у масовому співвідношенні 1:0,5-1:1, активацію проводять в режимі теплового удару.

Даний спосіб має такі недоліки:

- наявність стадії подрібнення сировини, яка передбачає додаткові енерговитрати;
- малий розмір фракцій подрібненої сировини (1-2 мм), яка після карбонізації та активації обвуглюється та відходить з газоподібними і рідкими компонентами, що призводить до зменшення фракцій та унеможливує її використання у лікоро-горілчаному виробництві як самостійної сировини для вугільних колонок; можливе використання як додаткової сировини після фракціонування на ситах з діаметром отворів 3,6 мм, 1,0 мм та піддоні з відбором робочої фракції на ситі 1,0 мм;
- активація в режимі теплового удару, яка передбачає швидке введення сировини в заздалегідь нагрітий реактор до температури 600-800 °С, приводить до розривання структури вугілля та ще більшого зменшення часток фракцій активного вугілля;
- невисокий коефіцієнт виходу активного вугілля (до 40 %).

В основу винаходу було поставлено задачу створення способу виробництва активного вугілля із карбонізату деревини, адаптованого для лікоро-горілчаного виробництва, а саме:

- відсутність стадії подрібнення сировини завдяки використанню карбонізованих відходів із деревинної тріски листяних порід розміром 6×12×3 мм після термічної обробки (обсмажування з димом, копчення) м'ясних, ковбасних виробів, сиру, риби та інших харчових продуктів;
- збільшення фракційного складу активного вугілля до розміру часток 1,0-3,6 мм;
- відсутність теплового удару при активації сировини за рахунок карбонізації при неізотермічному нагріві та активації при ізотермічному нагріві;
- збільшення коефіцієнта виходу активного вугілля (70-80 %). Поставлена задача вирішується тим, що у способі виробництва активного вугілля із карбонізату деревини, що передбачає змішування вуглецевмісної сировини з гідроксидом калію у масовому співвідношенні 1:0,5-1:1, карбонізацію та активацію суміші при температурі 600-800 °С, відмивання водою та сушіння, причому як вуглецевмісну сировину використовують карбонізовані деревні відходи з вологістю 35-65 % та коефіцієнтом виходу 30-40 %, які утворюються в процесі копчення харчових продуктів при піролізі деревної тріски листяних порід розміром 6×12×3 мм з початковою вологістю 8-12 % та температурою піролізу 300-500 °С, отриманий карбонізація попередньо висушують до постійної маси, насичують та витримують у водному розчині гідроксиду калію, повторно висушують, після чого проводять карбонізацію та активацію при неізотермічному нагріванні до температури активації при подальшій ізотермічній витримці, отримане активне вугілля з коефіцієнтом виходу 70-80 % фракціонують на ситах з отворами діаметром 3,6 мм, 1,0 мм та піддоні з відбором робочої фракції 1,0-3,6 мм.

Причинно-наслідковий зв'язок між запропонованими ознаками і очікуваним технічним результатом полягає в наступному.

Активне вугілля отримують зі всіляких матеріалів, які містять складні органічні сполуки та здатні за певних умов утворювати твердий вуглецевий залишок, серед них деревина, з якої виробляють близько 36 % вуглецевих сорбентів, кам'яне вугілля - 28 %, буре вугілля - 14 %, торф - 10 %, шкаралупа кокосових горіхів - 10 %, інші органічні матеріали у тому числі органічні відходи - 2 %.

Найбільш перспективною сировиною для виробництва активного вугілля є піролізовані деревні відходи, які утворюються в процесі генерування повітряно-димової суміші при піролізі деревної тріски твердолистяних порід (бук, вільха, дуб, в'яз, липа, ліщина, клен та ін.), а також кісточкових порід (черешня, вишня, яблуня, абрикос, слива та ін.). Дані породи дерев позитивно впливають на склад та концентрацію активних копильних агентів при димному копченні та призводять до зниження смолоутворення та підвищення органолептичних показників м'ясних, ковбасних виробів, сиру, риби та інших харчових продуктів, при цьому отримують піролізовані деревні відходи при неповному згоранні деревини у вигляді твердого вуглецевого залишку.

Тріску отримують подрібненням деревини у формі косокутних паралелепіпедів з гострим кутом у діапазоні 30-60°, заданих розмірів фракцій: великого розміру - 6×12×3 мм; середнього

розміру - 4×6×3 мм; дрібного розміру - 1-3 мм; дуже дрібного розміру 0,3-1 мм. Використання технологічної тріски великого розміру фракцій 6×12×3 мм, з масовою часткою остатків тріски на ситах з отворами діаметром 30 мм - не більше 3,0 %, 20 та 10 мм - не менше 86,0 %, 5 мм - не більше 10,0 %, на піддоні - не більше 1,0 %, позитивно впливає на утворення рідких і газоподібних речовин - з коефіцієнтом виходу 60-70 % при отриманні піролізованої тріски - 30-40 %. Розмір фракцій тріски впливає на профіль її застосування, в залежності від температури копчення - холодного (6-22 °С), гарячого (30-50 °С), високотемпературного (80-100 °С), а також методу генерації повітряно-димової суміші за температури піролізу - дим-тління (300-500 °С); дим-тертя (320-380 °С); дим-конденсат (320-380 °С); дим-дистилят (від 300 °С).

Дим-тління - найбільш поширений метод генерації повітряно-димової суміші, яка утворюється при безполуменовому спалюванні товстого шару тріски з початковою масовою часткою вологи 8-12 %, зволоженої перед піролізом питною водою (ГОСТ 2874-82) до величини 35-65 %, при температурі піролізу 300-500 °С, при подачі невеликої кількості повітря та постійному перемішуванні.

Тріска повинна мати початкову вологість 8-12 %, тому що при вологості більше 12 % у деревині утворюється патогенна мікрофлора та продукти її метаболізму, а використання тріски з вологістю менше 8 % економічно недоцільно, що призводить до додаткових енергозатрат при її сушінні та зберіганні.

Перед піролізом тріску звожують питною водою до 35-65 %. При вологості більше ніж 65 % відбувається зниження масової концентрації фенолів та збільшення масової концентрації альдегідів і кислот у повітряно-димовій суміші, які призводять до появи кислуватого присмаку у готовому продукті. При вологості тріски менше ніж 35 % відбувається низьке димоутворення при одночасному збільшенні температури піролізу.

Нагрівання деревини до температури вище 300 °С призводить до її руйнування - піролізу. При температурі тління нижче 350 °С у складі диму недостатньо виділяється фенолів та альдегідів, що призводять до слабковираженого смаку, аромату та кольору продуктів після копчення. Температура тління більше 500 °С призводить до розпаду копильних речовин, збільшення вмісту 3,4-бензпірену, що спотворює смак і запах готового виробу, а також призводить до токсикологічної небезпеки. Тому температура тління повинна підтримуватися на рівні 300-500 °С.

Подача повітря призводить до збільшення продуктів горіння та взагалі до поліпшенню смаку кінцевого продукту, а відсутність перемішування тріски при піролізі призводить до ущільнення поверхневого шару піролізату та нерегульованому температурному режиму всередині; в результаті може виникнути вогнища відкритого полум'я з температурою до 1000 °С.

Час піролізу деревної тріски залежить від умов термічної обробки м'ясних, ковбасних виробів, сиру, риби та інших харчових продуктів, які завдяки обсмажуванню з димом або копченню тривають протягом 0,5-48,0 год. Так варені ковбасні вироби обсмажують з димом впродовж 30-70 хв. (ТУ У 15.1-31406979-001-2002), а сирокопчені та сиров'ялені ковбасні вироби коптять впродовж 1-2 діб (ТУ У 15.1-31406979-003-2003).

Тому як сировину використовують піролізовані деревні відходи - продукти переробки деревної тріски з розміром фракцій 6×12×3 мм при початковій вологості 8-12 %, яку додатково звожують питною водою до 35-65 %, піролізують при температурі 300-500 °С з коефіцієнтом виходу піролізату 30-40 %, а також отримують рідкі і газоподібні речовини при генеруванні повітряно-димової суміші для копчення та обсмажування з димом харчових продуктів.

Отриманий піролізат з підвищеною вологістю 35-65 % висушують до постійної маси.

Відомо два способи отримання активного вугілля шляхом хімічної або фізичної активації. Переваги хімічної активації в порівнянні з фізичною: одностадійний процес; нижча температура активації; короткий час активації, великі виходи; високі значення питомої поверхні і добре розвинена мікропористість активного вугілля з контрольованим розподілом мікропор по розмірах.

Хімічна активація вуглецевмісних матеріалів передбачає використання хімічного активувального агента ($ZnCl_2$, H_3PO_4 , $NaOH$, KOH та ін.), який змішують з твердою вуглецевою сировиною, після чого сировину піддають карбонізації - нагріванню до температури активації в атмосфері інертних газів або власних газів піролізу та витримці при температурі активації протягом певного часу (Marsh H., Rodriguez-Reinoso F. Activated carbon. Amsterdam: Elsevier, 2006. - 542 p.).

Найбільш перспективним активувальним агентом є гідроксид калію (KOH) за ГОСТ 24363-80, який додають до вуглецевмісної сировини у масовому співвідношенні 1:0,5-1:1 в твердому або рідкому стані з витримкою до повного просочення сировини, що суттєво впливає на коефіцієнт виходу активного вугілля та питому поверхню пор. Базовий варіант передбачає

використання сировина/луг при масовому співвідношенні 1:1 (на 1 г вугілля використовують 1 г луку). Збільшення масової частки луку призводить до підвищення питомої поверхні пор та зменшення коефіцієнта виходу активного вугілля, при цьому відбувається збільшення об'єму стічних вод в процесі відмивання вугілля. Зменшення масової частки луку до вугілля (на 1 г вугілля використовують менше 1 г луку) призводить до менших значень питомої поверхні та більших значень коефіцієнта виходу, при зменшенні об'єму стічних вод після відмивання.

При карбонізації та активації в струмі інертних газів суміш сировина/луг зазнає неізотермічного нагрівання до температури активації 600-800 °С при подальшій ізотермічній витримці. При цьому в об'ємі карбонізату відбувається утворення низькомолекулярних продуктів термодеструкції органічної речовини карбонізату та продуктів хімічних реакцій карбонізату з лугом. Основні продукти - це оксиди вуглецю, водень, вода, алкани C₁-C₅, ацени, низькомолекулярні спирти, кислоти та інші індивідуальні сполуки аліфатичної та ароматичної природи, їх вихід з об'єму карбонізату формує просторовий каркас карбонізату зсередини, що призводить до утворення мікропор та субнанопор та, як наслідок, підвищення питомої поверхні та загального об'єму пор, що покращує адсорбційні характеристики активного вугілля.

Використання кислот при активації дає їм можливість взаємодіяти з мінеральною складовою вугілля, при цьому утворюються розчинні у воді речовини, які вимиваються із вугілля. В процесі взаємодії кислоти з органічною складовою вугілля утворюються кисневмісні функціональні групи і сульфогрупи, формуються нові пори, в основному мезопори. Таким чином, використання кислот дозволяє утримувати низькозольне хімічно-модифіковане вугілля.

Фракційний склад активного вугілля визначають за ГОСТ 6217-74 завдяки масовій частці залишку на ситах з отворами діаметром 3,6 мм, 1,0 мм, на піддоні. При цьому для лікеро-горілчаного виробництва при динамічному способі обробки сортів активним вугіллям використовують активне вугілля з розміром фракції діаметром від 1,00 до 3,60 мм. Найменші частки розміром до 1,00 мм ускладнюють процес фільтрування сортів, тому для даного способу не використовують.

Таким чином, сукупність запропонованих ознак дозволяє забезпечити в повному об'ємі очікуваний технічний результат.

Запропонований спосіб здійснюється таким чином.

Як вуглецевмісну сировину використовують карбонізовані деревні відходи з вологістю 35-65 % та коефіцієнтом виходу 30-40 %, які утворюються в процесі копчення харчових продуктів при піролізі деревної тріски листяних порід розміром 6×12×3 мм з початковою вологістю 8-12 % та температурою піролізу 300-500 °С, отриманий карбонізат попередньо висушують до постійної маси, насичують та витримують у водному розчині гідроксиду калію у масовому співвідношенні 1:0,5-1:1, повторно висушують, після чого здійснюють карбонізацію та активацію при неізотермічному нагріванні до температури активації 600-800 °С при ізотермічній витримці з подальшим відмиванням водою та сушінням, отримане активне вугілля з коефіцієнтом виходу 70-80 % фракціонують на ситах з отворами діаметром 3,6 мм, 1,0 мм та піддоні з відбором робочої фракції 1,0-3,6 мм.

Вимірювалися наступні характеристики активного вугілля: Y - коефіцієнт виходу активного вугілля (%); S_{BET} - питома поверхня пор (m^2/g); v_{Σ} - сумарний об'єм пор (cm^3/g); V_{ma} - об'єм макропор (cm^3/g); V_{me} - об'єм мезопор (cm^3/g); V_{mi} - об'єм мікропор (cm^3/g); V_{1nm} - об'єм субнанопор (пор з діаметром менш ніж 1 нм) (cm^3/g); A_{MB} - сорбційна ємність за метиленовим блакитним (мг/г).

Характеристики пористої структури визначають на підставі ізотерм адсорбції-десорбції азоту при температурі 350 °С (прилад Quantachrome Autosorb 6В). Адсорбційну ємність по барвнику метиленовому блакитному (A_{MB}) визначають за ГОСТ 4453-74.

Умови отримання активного вугілля та його характеристики наведено в таблиці.

Умови отримання активного вугілля та його характеристики

Найменування показника	Прототип (KOH - у твердому стані; масове співвідношення сировина/луг 1:0,5 г/г; температура активації 800 °С)	Приклад (50 %-й розчин KOH; масове співвідношення сировина/луг 1:1 г/г; температура активації 800 °С)
Тип сировини	буре вугілля	карбонізована деревина
Y, %	39,0	70,4
$S_{\text{ВЕТ}}$ ($\text{м}^2/\text{г}$)	890,0	777,0
V_{Σ} , $\text{см}^3/\text{г}$	0,580	0,421
$V_{\text{ма}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	0,010	0,034
$V_{\text{ме}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	0,250	0,091
$V_{\text{мі}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	0,320	0,296
$V_{1\text{nm}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	0,230	0,249
$A_{\text{МБ}}$, мг/г	92	150

Приклад здійснення способу.

5 Згідно з технологічною інструкцією до ТУ У 15.1-31406979-002-2002 для виготовлення напівкопчених ковбасних виробів (обсмажування з димом - при температурі 70 °С впродовж 60 хв.; копчення - при температурі 50 °С, впродовж 368 хв.) піроліз здійснювали при температурі 360 °С впродовж 428 хв., як сировину - дубова тріска (6*12*3 мм) з початковою вологістю 9,42 %, зволоженої до 49,08 %. В процесі піролізу отримували карбоніза́т з вологістю 43,01 % та коефіцієнтом виходу 38,3 %. Сушіння карбонізату проводили впродовж 2 тижнів на відкритому повітрі, а потім у сушарній шафі при 100 °С до повітряно-сухого стану з масовою часткою води - 6,58 %. Як активувальний агент використовували гідроксид калію (KOH), який вводили імпрегуванням насиченням піролізованої тріски водним розчином KOH із наступним сушінням. Наважку висушеної піролізованої тріски приводили у контакт із 50 %-м розчином KOH, витримували протягом 24 год. при температурі 21 °С і висушували до постійної маси при 15 температурі 108 °С. Об'єм розчину вибирали таким, щоб створити задане співвідношення активувальний агент/піролізована тріска - 1 г/г. Активацію виконували у вертикальному циліндричному трубчастому реакторі, який продували аргоном (~2 $\text{дм}^3/\text{год.}$), осушуваним барботажем через концентровану (96 %) сірчану кислоту. Через 10 хв. після початку подачі аргону включали нагрів печі реактора. Температурний режим процесу включав період 20 неізотермічного нагрівання (4 °С/хв.) до температури активації, ізотермічну витримку при цій температурі протягом 1 год. і швидке охолодження в струмі аргону до 50 °С. Температура активації складала 800 °С при активації за допомогою KOH. Зразки активного вугілля відмивали від активувального агента дистильованою водою та сушили при 105 °С до вологості 5,84 % з коефіцієнтом виходу активного вугілля 70,4 %. Проводили фракціонування активного вугілля із масовою часткою залишку на ситах з отворами діаметром: 3,60 мм - 0,2 %; 1,00 мм - 87,6 %; на 25 піддоні - 12,2 % з відбором робочої фракції на ситі з отворами діаметром 1,0 мм.

Умови отримання прототипу та експериментального зразка (табл.) були скореговані за використанням KOH при масовому співвідношенні сировина/луг. Так у прототипі використовували гідроксид калію у твердому вигляді при масовому співвідношенні сировина/луг 1:0,5, а в експериментальних дослідженнях використовували 50 %-й розчин гідроксиду калію у масовому співвідношенні сировина/луг 1:1. Тому припускаємо, що в обох випадках умови використання активувального агента та характеристики отриманих сорбентів можна порівнювати між собою.

35 Наведені дані свідчать, що запропонований спосіб дозволяє отримувати активне вугілля з високим виходом 70,4 % порівняно з прототипом 39,0 %, розвинутою питомою поверхнею $S_{\text{ВЕТ}} = 777 \text{ м}^2/\text{г}$, яка дещо менша за прототип $S_{\text{ВЕТ}} = 890 \text{ м}^2/\text{г}$ та пористістю, при цьому сорбційна ємність експериментального зразка за метиленовим блакитним $A_{\text{МБ}} = 150 \text{ мг/г}$ більша, ніж у прототипу $A_{\text{МБ}} = 92 \text{ мг/г}$.

40 Технічний результат від використання запропонованого способу отримання активного вугілля із карбонізату деревини дозволяє отримати активне вугілля із карбонізованих деревинних відходів, які утворюються після копчення харчових продуктів, з подальшою їх карбонізацією при неізотермічному нагріванні та хімічною активацією в присутності KOH, з високим коефіцієнтом виходу 70-80 %, розвинутою питомою поверхнею та поровим простором,

високою сорбційною ємністю за метиленовим блакитним, а також фракційним складом часток розміром 1,0-3,6 мм, яке адаптоване до технології лікєро-горілчаного виробництва.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

- 5 Спосіб виробництва активного вугілля із карбонізату деревини, що включає змішування вуглецевмісної сировини з гідроксидом калію у масовому співвідношенні 1:0,5-1:1, карбонізацію та активацію суміші при температурі 600-800 °С, відмивання водою та сушіння, який
- 10 **відрізняється** тим, що як вуглецевмісну сировину використовують карбонізовані деревні відходи з вологістю 35-65 % та коефіцієнтом виходу 30-40 %, які утворюються в процесі копчення харчових продуктів при піролізі деревної тріски листяних порід розміром 6×12×3 мм з початковою вологістю 8-12 % та температурою піролізу 300-500 °С, отриманий карбоніза
- 15 т попередньо висушують до постійної маси, насичують та витримують у водному розчині гідроксиду калію, повторно висушують, після чого здійснюють карбонізацію та активацію при неізотермічному нагріванні до температури активації при подальшій ізотермічній витримці, отримане активне вугілля з коефіцієнтом виходу 70-80 % фракціонують на ситах з отворами діаметром 3,6 мм, 1,0 мм та піддоні з відбором робочої фракції 1,0-3,6 мм.

Комп'ютерна верстка Л. Литвиненко

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Василя Липківського, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601