



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **103581** (13) **U**
(51) МПК
C01B 31/08 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

<p>(21) Номер заявки: u 2015 05455</p> <p>(22) Дата подання заявки: 03.06.2015</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 25.12.2015</p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 25.12.2015, Бюл.№ 24</p>	<p>(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)</p> <p>(73) Власник(и): НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ХАРЧОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ, вул. Володимирська, 68, м. Київ-33, 01601 (UA)</p>
--	--

(54) СПОСІБ ВИРОБНИЦТВА ПОРИСТИХ ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ ІЗ ПІРОЛІЗОВАНИХ ДЕРЕВНИХ ВІДХОДІВ

(57) Реферат:

Спосіб виробництва пористих вуглецевих матеріалів із піролізованих деревних відходів включає змішування вуглецевмісної сировини з активувальним агентом у масовому співвідношенні 1:0,5-1:1, карбонізацію та активацію суміші, відмивання водою та сушіння. Як вуглецевмісну сировину використовують піролізовані деревні відходи з вологістю 35-65 % та коефіцієнтом виходу 30-40 %, які утворюються в процесі копчення харчових продуктів при піролізі деревної тріски розміром 6×12×3 мм з початковою вологістю 8-12 % та температурою піролізу 300-500 °С, отриманий піролізат попередньо висушують до постійної маси та насичують активувальним агентом при використанні ортофосфорної кислоти, повторно висушують, після чого проводять карбонізацію та активацію при неізотермічному нагріванні до температури активації 500-700 °С при подальшій ізотермічній витримці, отриманий пористий вуглецевий матеріал з коефіцієнтом виходу 80-90 % фракціонують на ситах з отворами діаметром 3,6 мм, 1,0 мм та піддоні з відбором робочої фракції.

UA 103581 U

Корисна модель належить до галузі вуглекислотного виробництва, конкретно до способу виробництва пористих вуглецевих матеріалів із піролізованих деревних відходів для використання в системах водопідготовки.

5 За прототип корисної моделі було прийнято спосіб отримання поруватого вуглецевого матеріалу з бурого вугілля [Патент України № 61059, МПК С01В 31/08, опубл. 11.07.2011, Бюл. № 13] методом хімічної активації для виготовлення сорбентів з розвинутою питомою поверхнею та поровим простором.

10 Згідно зі способом передбачається подрібнення сировини - бурого вугілля до фракції 1-2 мм, змішування вугілля з активувальним агентом - гідроксидом калію у твердому вигляді, карбонізацію та активацію суміші при температурі 600-800 °С, відмивку 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:

15 - 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 ще більшого зменшення фракцій;
 - високі межі температур при карбонізації та активації вугілля 600-800 °С, що призводить до збільшення енерговитрат;
 20 - активація в режимі теплового удару, яка передбачає швидке введення сировини в заздалегідь нагрітий реактор, приводить до розривання структури вугілля та ще більшого зменшення часток фракцій пористого вуглецевого матеріалу;

- невисокий коефіцієнт виходу пористого вуглецевого матеріалу (до 40 %).

25 В основу корисної моделі було поставлено задачу створення способу виробництва пористих вуглецевих матеріалів із піролізованих деревних відходів для використання в системах водопідготовки, а саме:

- відсутність стадії подрібнення сировини завдяки використанню піролізованих відходів із деревинної тріски розміром 6×12×3 мм після термічної обробки (обсмажування з димом, копчення) м'ясних, ковбасних виробів, сиру, риби та інших харчових продуктів;
 30 - збільшення фракційного складу пористого вуглецевого матеріалу до розміру часток 1,0-3,6 мм;
 - зниження температури карбонізації та активації вугілля до 500-700 °С;
 - відсутність теплового удару при активації сировини за рахунок карбонізації при неізотермічному нагріві та активації при ізотермічному нагріві;
 35 - збільшення коефіцієнта виходу пористого вуглецевого матеріалу (80-90 %).

40 Поставлена задача вирішується тим, що у способі виробництва пористих вуглецевих матеріалів із піролізованих деревних відходів, що передбачає змішування вуглецевмісної сировини з активувальним агентом у масовому співвідношенні 1:0,5-1:1, карбонізацію та активацію суміші, відмивання водою та сушіння, згідно з корисною моделлю, як вуглецевмісну сировину використовують піролізовані деревні відходи з вологістю 35-65 % та коефіцієнтом виходу 30-40 %, які утворюються в процесі копчення харчових продуктів при піролізі деревної тріски розміром 6×12×3 мм з початковою вологістю 8-12 % та температурою піролізу 300-500 °С, отриманий піролізат попередньо висушують до постійної маси та насичують активувальним агентом при застосуванні ортофосфорної кислоти, повторно висушують, після чого проводять
 45 карбонізацію та активацію при неізотермічному нагріванні до температури активації 500-700 °С при подальшій ізотермічній витримці, отриманий пористий вуглецевий матеріал з коефіцієнтом виходу 80-90 % фракціонують на ситах з отворами діаметром 3,6 мм, 1,0 мм та піддоні з відбором робочої фракції.

50 Між сукупністю ознак корисної моделі і технічним результатом, якого досягають при її реалізації, існує причинно-наслідковий зв'язок.

Пористі вуглецеві матеріали отримують зі всіляких матеріалів, які містять складні органічні сполуки та здатні за певних умов утворювати твердий вуглецевий залишок, серед них
 55 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 пористих вуглецевих матеріалів 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, яблуна, абрикос, слива та ін.). Дані породи
 60 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.

5 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 залишків тріски на ситах з отворами діаметром 30 мм - не більше 3,0 %, 20 та 10 мм - не менше 86,0 %, 5 мм - не
10 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);
15 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.
20

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.

25 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.

30 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.
35

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 сирокочені та сиров'ялені ковбасні вироби копять впродовж 1-2 діб (ТУ У 15.1-31406979-003-2003).
40

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.
45

Відомо два способи отримання пористих вуглецевих матеріалів 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.
50

Хімічна активація вуглецевмісних матеріалів передбачає використання активувального агенту (ZnCl₂, H₃PO₄, 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 р.].
55

Одним з перспективних активувальних агентів є ортофосфорна кислота з масовою долею H₃PO₄ не менше 85 % за ГОСТ 6552-80, яку додають до вуглецевмісної сировини у масовому
60

співвідношенні 1:0,5-1:1 та витримують до повного просочення сировини, що дозволяє глибоко проникати в структуру піролізу, взаємодіяти з його органічною і мінеральною складовими, при цьому утворюються розчинні у воді речовини, які вимиваються із пористого вуглецевого матеріалу. В процесі взаємодії кислоти з органічною складовою піролізу утворюються

5

кисневмісні функціональні групи і сульфогрупи, формуються поровий простір. Варіювання (збільшення/зменшення) масової частки активувального агента по відношенню до піролізу може впливати на питому поверхню пор, коефіцієнт виходу пористого вуглецевого матеріалу, об'єм стічних вод в процесі відмивання матеріалу від активувального агента. При використанні сировина/агент у масовому співвідношенні 1:1 передбачається на 1 г піролізу використовувати 1 г активувального агента.

10

Таким чином, використання ортофосфорної кислоти дозволяє отримувати низькозольні хімічно-модифіковані пористі вуглецеві матеріали.

При карбонізації та активації суміш сировина/агент зазнає неізотермічного нагрівання до температури активації 500-700 °С при подальшій ізотермічній витримці. При цьому в об'ємі піролізу відбувається утворення низькомолекулярних продуктів термодеструкції органічної речовини піролізу та продуктів хімічних реакцій піролізу з кислотою, їх вихід з об'єму піролізу формує просторовий каркас піролізу зсередини, що призводить до утворення мікропор та субнанопор та, як наслідок, підвищення питомої поверхні та загального об'єму пор, що покращує адсорбційні характеристики пористих вуглецевих матеріалів.

15

20

Фракційний склад пористого вуглецевого матеріалу визначають за ГОСТ 6217-74 завдяки масовій частці залишку на ситах з отворами діаметром 3,6 мм, 1,0 мм, на піддоні.

Спосіб, що заявляється, здійснюється наступним чином.

Як вуглецевмісну сировину використовують піролізовані 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 піролізат попередньо висушують до постійної маси, насичують ортофосфорною кислотою у масовому співвідношенні 1:0,5-1:1, повторно висушують, після чого проводять карбонізацію та активацію при неізотермічному нагріванні до температури активації 500-700 °С при ізотермічній витримці з подальшим відмиванням водою та сушінням, отриманий пористий вуглецевий матеріал з коефіцієнтом виходу 80-90 % фракціонують на ситах з отворами діаметром 3,6 мм, 1,0 мм та піддоні з відбором робочої фракції.

25

30

Вимірювалися наступні характеристики пористого вуглецевого матеріалу: γ - коефіцієнт виходу пористого вуглецевого матеріалу (%), 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).

35

Умови отримання пористого вуглецевого матеріалу та його характеристики наведено в таблиці.

Таблиця

Умови отримання пористого вуглецевого матеріалу та його характеристики

Найменування показника	Прототип (КОН - у твердому стані; масове співвідношення сировина/агент 1:1 г/г; температура активації 600 °С)		Приклад (H_3PO_4 ; масове співвідношення сировина/агент 1:1 г/г; температура активації 500 °С)	
Тип сировини	буре вугілля		піролізат	
γ , %	40,0		87,6	
S_{BET} , m^2/g	980,0		257,0	
V_{Σ} , cm^3/g	0,500	100 %	0,187	100 %
V_{ma} , cm^3/g	0,040	8 %	0,047	25 %
V_{me} , cm^3/g	0,220	44 %	0,049	26 %
V_{mi} , cm^3/g	0,240	48 %	0,091	49 %

40

Характеристики пористої структури визначають на підставі ізотерм адсорбції-десорбції азоту при температурі 350 °С (прилад Quantachrome Autosorb 6B). Питому поверхню пор (S_{BET}) визначають на ділянці ізотерми адсорбції, при відповідному відносному тиску азоту $p/p_0 \leq 0,3$. Сумарний об'єм пор (V_{Σ}) визначають за кількістю азоту, адсорбованого при $p/p_0 \sim 1$. Об'єм мезопор (V_{me}) та розподіл мезопор по розмірах (залежності dV_{me}/dD від діаметру пор D)

45

оцінюють по ізотермі десорбції азоту за методом В.Н. Об'єм мікропор (V_{mi}) визначають методами Дубініна-Радушкевича. Розподіл мікропор по розмірах (залежність dV_{mi}/dD від діаметру пор D) розраховують методом згідно з теорією функціонала щільності QSDFT.

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 проводили при температурі 360 °С впродовж 428 хв., як сировину - дубову тріску (6*12*3 мм) з початковою вологістю 9,42 %, зволожену до 49,08 %. В процесі піролізу отримували піролізат з вологістю 43,01 % та
10 коефіцієнтом виходу 38,3 %. Сушіння піролізату проводили впродовж 2 тижнів на відкритому повітрі, а потім у сушильній шафі при 100 °С до повітряно-сухого стану з масовою часткою вологи - 6,58 %. Як активувальний агент використовували ортофосфорну кислоту з масовою часткою H_3PO_4 85 %, яку вводили імпрегнуванням -насиченням піролізованої тріски H_3PO_4 . Отриману суміш витримували протягом 24 годин при температурі 20 °С і висушували до
15 постійної маси при температурі 110 °С. Об'єм кислоти вибирали таким, щоб створити задане співвідношення сировина/агент – 1 г/г. Активацію виконували у вертикальному циліндричному трубчастому реакторі, який продували аргоном (~2 дм³/год.), осушуваним барботажем через концентровану (96 %) сірчану кислоту. Через 10 хв. після початку подачі аргону включали нагрів печі реактора. Температурний режим процесу включав період неізотермічного нагрівання
20 (4 °С/хв.) до температури активації 500 °С, ізотермічну витримку при цій температурі протягом 1 год. і швидке охолодження в струмі аргону до 50 °С. Зразки пористого вуглецевого матеріалу відмивали від активувального агента дистильованою водою та сушили при 110 °С до вологості 5,84 % з коефіцієнтом виходу пористого вуглецевого матеріалу 87,6 %. Проводили фракціонування пористого вуглецевого матеріалу із масовою часткою остатку на ситах з отворами діаметром: 3,60 мм - 57,6 %; 1,00 мм - 26,8 %; на піддоні - 15,6 % з відбором робочої
25 фракції на ситах 3,6 мм та 1,00 мм з масовою часткою - 84,4 %.

Наведені дані (табл.) свідчать, що запропонований спосіб дозволяє отримувати пористий вуглецевий матеріал з високим коефіцієнтом виходу 87,6 % порівняно з прототипом 40,0 %. При цьому отриманий пористий вуглецевий матеріал має низькі показники питомої поверхні
30 $S_{ВЕТ}=257,0$ м²/г по відношенню до прототипу $S_{ВЕТ}=980,0$ м²/г та поровий простір - сумарний об'єм пор $V_{\Sigma}=0,187$ см³/г проти прототипу $V_{\Sigma}=0,500$ см³/г. При цьому відношення мікропор до сумарного об'єму для двох варіантів 49 % та 48 % є незмінним, а відношення макропор в експериментальному зразку (25 %), збільшене по відношенню до прототипу (8 %), а відношення мезопор в експериментальному зразку (26 %) зменшене по відношенню до прототипу (44 %).

35 Отримані характеристики пористого вуглецевого матеріалу унеможливають його використання у широкому спектрі та звужують його використання до специфічних областей, наприклад в системах водопідготовки для очищення води.

Запропонований спосіб виробництва пористих вуглецевих матеріалів із піролізованих
40 деревних відходів, які утворюються після копчення харчових продуктів, з подальшою їх карбонізацією при неізотермічному нагріванні та активацією при зниженні температур до 500-700 °С в присутності H_3PO_4 , дозволяє отримати сорбенти з великим коефіцієнтом виходу 70-90 % та фракційним складом часток розміром 1,0-3,6 мм, які можна використовувати в системах водопідготовки для очищення води від механічних домішок, залишкового хлору, органічних сполук, а також неприємного запаху та присмаку.

45

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Спосіб виробництва пористих вуглецевих матеріалів із піролізованих деревних відходів, що
50 включає змішування вуглецевмісної сировини з активувальним агентом у масовому співвідношенні 1:0,5-1:1, карбонізацію та активацію суміші, відмивання водою та сушіння, який **відрізняється** тим, що як вуглецевмісну сировину використовують піролізовані деревні відходи з вологістю 35-65 % та коефіцієнтом виходу 30-40 %, які утворюються в процесі копчення харчових продуктів при піролізі деревної тріски розміром 6*12*3 мм з початковою вологістю 8-12 % та температурою піролізу 300-500 °С, отриманий піролізат попередньо висушують до
55 постійної маси та насичують активувальним агентом при використанні ортофосфорної кислоти, повторно висушують, після чого проводять карбонізацію та активацію при неізотермічному нагріванні до температури активації 500-700 °С при подальшій ізотермічній витримці, отриманий пористий вуглецевий матеріал з коефіцієнтом виходу 80-90 % фракціонують на ситах з отворами діаметром 3,6 мм, 1,0 мм та піддоні з відбором робочої фракції.

Комп'ютерна верстка М. Мацело

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