



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 127635

(13) C2

(51) МПК

C01B 32/30 (2017.01)

C01B 32/312 (2017.01)

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ
ДЕРЖАВНА ОРГАНІЗАЦІЯ
"УКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ
ОФІС ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ ТА ІННОВАЦІЙ"

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(21) Номер заявки: а 2021 03629

(22) Дата подання заявки: 24.06.2021

(24) Дата, з якої є чинними
права інтелектуальної
власності: 09.11.2023

(41) Публікація відомостей
про заявку: 24.11.2021, Бюл.№ 47

(46) Публікація відомостей
про державну
реєстрацію: 08.11.2023, Бюл.№ 45

(72) Винахідник(и):

(73) Володілець (володільці):

Бунецький Володимир Олександрович,
вул. Горького, 91, м. Красноград,
Красноградський р-н, Харківська обл., 63304
(UA)

(56) Перелік документів, взятих до уваги
експертизою:

RU 2341453 C2, 20.12.2008

Тимербаев Н.Ф., Сафина А.В.,

Хабибуллина А.Р., Мазар И.Ю.

Современное состояние производства
древесного угля. Проблемы энергетики.

2017. том 19 (№ 7-8). С.13-20

UA 21186 A, 04.11.1997

WO 2020146916 A1, 23.07.2020

Бунецький В.А., Ганженко О.М., Роїк М.В.

Біочар – висококалорійне паливо та

запорука великої врожайності.

Біоенергетика. 2018. № 2 (12). С. 8-12

Бунецький В.А., Корінчук Д.Н. Тверде

біопаливо і необхідність галузевих рішень.

Біоенергетика. 2018. № 2 (12). С. 44-47

RU 2355633 C1, 20.05.2009

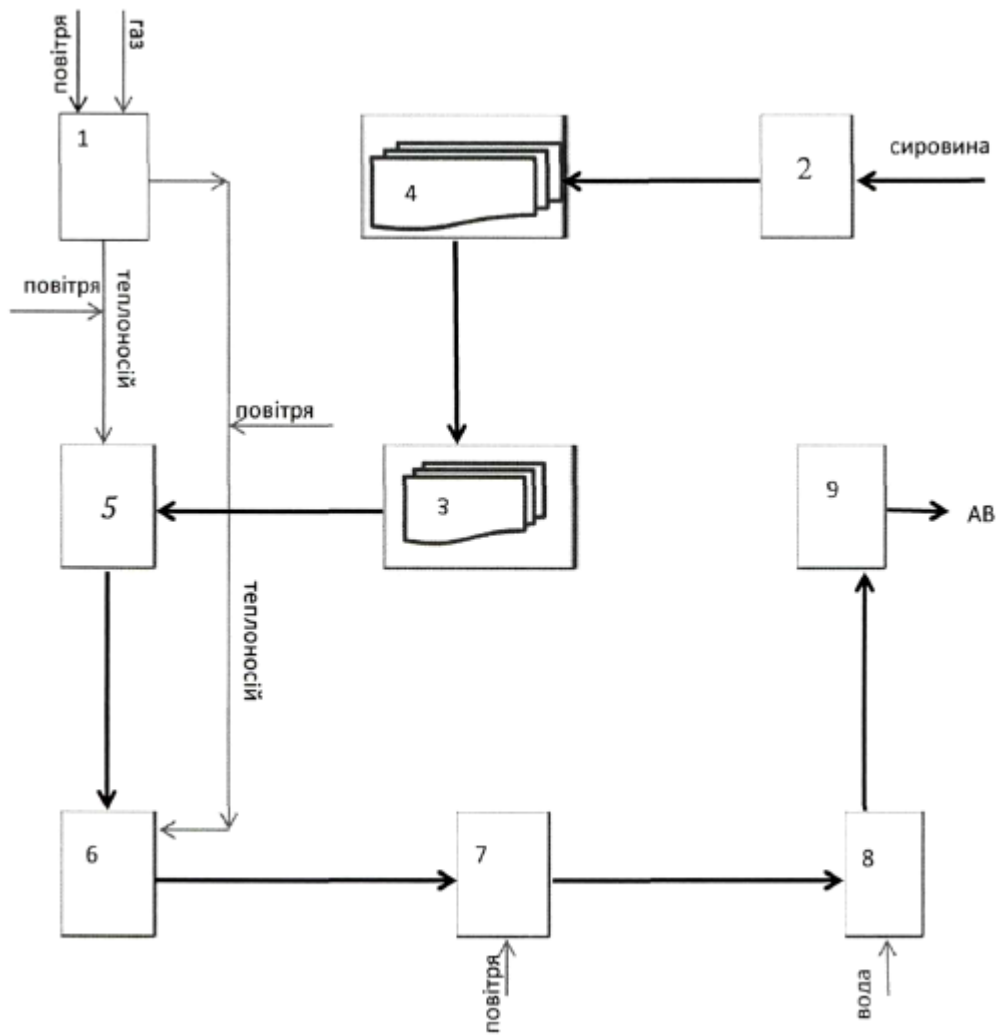
RU 2023661 C1, 30.11.1994

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ АКТИВОВАНОГО БІОВУГІЛЛЯ

(57) Реферат:

Винахід належить до фізико-хімічних процесів, зокрема до способу одержання активованого біовугілля. Спосіб включає сушіння і піроліз ксилемних тканин органічних біополімерів при температурі 500-550 °С топковими газами. Здійснення активації одержаного піролізного вугілля нагріванням до температури 600-1000 °С шляхом продування крізь піролізне вугілля повітря з навколишнього середовища і одночасним охолодженням зануренням розігрітого вугілля у воду. Технічний результат: високі сорбційні характеристики біовугілля, зменшення енергоємності процесу та загальних втрат вихідного матеріалу.

UA 127635 C2



Фіг.

Винахід належить до області фізико-хімічних процесів, зокрема до способу одержання активованого біовугілля з ксилемних тканин органічних біополімерів і може бути використаний у різних галузях промисловості, сільського та лісового господарства, охорони довкілля.

Відомий спосіб одержання активованого вугілля (AB) (RU 2355633 C1 МПКС01В 31/08 (2006.01) [1].

Суть способу [1] полягає у наступному. Вихідний вуглевмісний матеріал (деревину) попередньо фракціонують і у підготовлену сировину вводять топкові гази з температурою 850-900 °С. Гази включають водяну пару і CO₂. Вони проходять через деревне вугілля, нагрівають його до температури 800-850 °С і вступають з ним у відомі реакції, активуючи деревне вугілля: $C+H_2O=CO+H_2$, $C+CO_2=2CO$. При цьому формується система мікропор і мезопор. Від джерела подачі, наприклад парового колектора, подається водяна пара з температурою близько 105 °С для охолодження АВ перед вивантаженням. При цьому водяна пара нагрівається до температури 650-700 °С, піднімається вгору і змішується з газами в верхній частині реактора. Для зниження температури продуктів горіння до необхідних 850-900 °С в топку подається водяна пара з температурою 105 °С. Продукти реакції видаляються через газовідвідну трубу.

Реалізація способу [1] забезпечує одержання активованого біовугілля з розвинутою пористою структурою.

Недоліками відомого способу [1] є висока енергоємність процесу, а також складність конструкції за рахунок використання водяної пари з температурою 800-850 °С, а також використання перегрітої до 105 °С пари з іншого джерела видобутку.

Відомий спосіб одержання активованого вугілля, що полягає в сушінні, карбонізації при температурі піролізу і в активації сировинного матеріалу в реакторі, в подальшому вивантаженні отриманого продукту з реактора (Патент РФ № 2023661, C01В 31/08, 1994) [2]. Режим карбонізації сировинного матеріалу здійснюють у дві стадії, на першій з яких процес ведуть в атмосфері вуглекислого газу або топкових газів при 400-650 °С. Піролізований продукт охолоджують і здійснюють другий етап піролізу без доступу газоподібних реагентів при температурі піролізу 800-850 °С. Після завершення даного етапу піролізне вугілля активують шляхом подачі в реактор водяної пари. Для здійснення технологічного процесу використовують реактор у вигляді обертової печі. Одержане АВ має адсорбційну здатність по поліетиленгліколю 127-152 мг/г, сумарний об'єм пор 1,0-1,6 см³/г та вихід готового продукту - 18,1-33,8 %, тобто загальні втрати матеріалу складають 66,2-81,9 %. Наведені показники характеризують одержане АВ як достатньо якісний адсорбент.

Недолік відомого способу [2] полягає в складній технології проведення процесу карбонізації, достатньо високій енергоємності процесу, пов'язаній з використанням на першому етапі карбонізації вуглекислого газу та високій температурі активації карбонізованого вугілля водяною парою.

Найбільш близьким аналогом до винаходу за технічною суттю та результатом, що досягається, є спосіб одержання деревного активованого вугілля, що описаний в (Современное состояние производства древесного угля. - Н.Ф. Тимербаев, А.В. Сафина, А.Р. Хабибуллина, И.Ю. Мазар. - Проблемы энергетики, 2017, том 19, № 7-8, с. 13-20) [3].

Суть способу [3] полягає у наступному. На установці для виробництва деревного вугілля в вертикальну реторту в зону накопичення сировини, що переробляється, подають подрібнені деревні відходи. Після завантаження вміст реторти подається в зону сушіння, сушиться і прогрівається до 250 °С за рахунок подачі топкових газів. Потім висушений матеріал із зони сушіння переводять в зону піролізу, де він в нижній частині піролізної зони прогрівається до 350 °С і починається піроліз з виділенням піролізних газів. Температура сировини в зоні піролізу зростає до 500-550 °С за рахунок тепла, що виділяється в процесі екзотермічних реакцій. У зоні піролізу відбувається виділення піролізних газів і утворення вугілля. Утворене в зоні піролізу вугілля надходить в зону активування. При активуванні деревного вугілля перегрітою парою починається його газифікація (утворення пористої структури АВ з виділенням газоподібних продуктів) при температурі більшій 700 °С, тому при перевищенні концентрації окису вуглецю або метану припиняється подача окиснювача - пари, і процес активування завершується. Деревне вугілля надходить в зону охолодження, де охолоджується до 150 °С за рахунок віддачі тепла відпрацьованим топковим газам. Частина охолоджених газів направляється в димову трубу інша частина надходить на рециркуляцію в зону сушіння. Із зони охолодження вугілля потрапляє в зону де додатково охолоджується за рахунок віддачі тепла повітрю, що подається в рекуперативний теплообмінник повітрорудкою. Повітря в рекуперативному теплообміннику прогрівається до 350 °С і повітрорудкою нагнітається в топку. Вугілля безперервно вивантажується.

Даний спосіб [3] дозволяє одержати деревне АВ з питомою поверхнею 600-900 м²/г, що характеризує його достатньо високу адсорбційну здатність.

Як недоліки відомого способу [3] слід відзначити:

- велику енергоємність процесу активації, що пов'язана з необхідністю одержання і використання перегрітої водяної пари з високою температурою для започаткування і підтримки газифікації вугілля;
- значні загальні втрати вугілля, що за статистикою подібних процесів (Х. Кинле, Э. Бадер. - Активные угли и их промышленное применение. - Ленинград. - "Химия", 1984) [4] в середньому складають 70-85 %;
- складність технологічного процесу переробки вихідної сировини в АВ, яка за наведеною в описі установкою, що використовується, складається з 63 основних елементів.

В основу винаходу поставлена задача розробити спосіб одержання активованого біовугілля з ксилемних тканин органічних біополімерів з високими адсорбційними характеристиками шляхом проведення активації піролізного вугілля при мінімальних затратах енергетичних ресурсів та незначних загальних втратах вихідного матеріалу, а також спрощення технології процесу переробки органічних біополімерів у кінцевий продукт.

Для вирішення поставленої задачі запропоновано спосіб одержання активованого біовугілля, що включає сушіння і піроліз ксилемних тканин органічних біополімерів, причому піроліз здійснюють при температурі 500-550 °С топковими газами, що утворюються при горінні пірогазу, відведеного із зони піролізу в топку, активацію одержаного піролізного вугілля та охолодження одержаного продукту, в якому, згідно з винаходом, активацію піролізного вугілля здійснюють нагріванням до температури 600-1000 °С шляхом продування крізь піролізне вугілля повітря з навколишнього середовища і зануренням розігрітого продукту у воду.

Відмітними ознаками запропонованого способу одержання активованого біовугілля з ксилемних тканин органічних біополімерів є активація вугілля, одержаного при піролізі вихідної сировини, шляхом його нагрівання від 500-550 °С до 600-1000 °С повітрям з навколишнього середовища та охолодження одержаного продукту водою. Активація вугілля в заявляємих умовах забезпечує початкову розбудову пористого простору піролізного вугілля. Нами встановлено, що при зануренні у воду піролізного вугілля відбуваються два різні фізико-хімічні процеси: 1) активація і 2) охолодження, що проходять одночасно. Занурене піролізне вугілля при температурі 600-1000 °С дуже швидко віддає тепло півці контактуючої з ним води, перетворюючи її в пару. Пара дифундує до пор вугілля, що утворились під час піролізу ксилемних тканин органічних біополімерів, де розкладається на кисень і водень, які утворюють гримучу суміш, що при наявності водяної пари і високої температури вибухає. Мікровибухи в об'ємі пор та на поверхні вугілля призводять до подальшого розвитку пористої структури вугілля. Таким чином досягається одержання активованого біовугілля високої якості, за рахунок високих адсорбційних властивостей, при незначних енерговитратах.

Таким чином, сукупність суттєвих ознак способу, що заявляється, є необхідною і достатньою для досягнення забезпечуваного винаходом технічного результату - одержання активованого біовугілля з ксилемних тканин органічних біополімерів з високими адсорбційними характеристиками при суттєвому зменшенні енергоємності процесу; зменшенні втрат піролізного вугілля в процесі активації, що приводить до зменшення втрат готового продукту і при значному спрощенні технології процесу одержання активованого біовугілля.

Запропонований спосіб одержання активованого біовугілля з ксилемних тканин органічних біополімерів, сутність проведення якого полягає у заявляемій нами послідовності проведення процесів сушіння, піролізу, активації і охолодження АВ, реалізується на установці, схема якої зображена на кресленні.

Установка містить топку (1) для спалювання вуглевмісних матеріалів (наприклад природного газу) під час запуску процесу одержання АВ, та одержаних піролізних газів; пристрій (2) для підготовки сировини з заданим фракційним складом; реторти (3), в яких розташовані сітчасті ємності (4) із завантаженою вихідною сировиною; блок сушіння (5) для сушіння сировини - ксилемних тканин біополімерів при температурі 60-250 °С; блок піролізу (6) для проведення піролізу висушеного матеріалу при 500-550 °С; блок активації (7), ємність (8) для охолодження одержаного продукту; блок обробки та фасування готового продукту (9).

Спосіб реалізується наступним чином.

Вихідний матеріал попередньо фракціонують у пристрої (2) і завантажують у ємності (4) реторт (3). Реторти (3) встановлюють у блок сушіння (5), в який для обігріву реторт і сушіння сировини подають газову суміш з топки (1). В топці (1) для започаткування процесу одержання теплоносія на першому етапі спалюють природний газ або неліквідну біосировину. Після одержання піролізних газів процес спалювання ведуть автономно без використання сторонніх

продуктів горіння. Вихідний біоматеріал сушать при 60-250 °С. При цьому величина температури сушіння залежить від природи конкретної вихідної сировини (деревина, кора дерев, коріння рослин і т.д.). Реторти (3) з висушеним біоматеріалом переміщують в блок піролізу (6). Піроліз проводять при температурі 500-550 °С. У блоці піролізу (6) відбувається газифікація і утворення піролізного вугілля. Розігріте до 500-550 °С вугілля механічно переміщують у блок активації (7) шляхом переносу сітчастих ємностей (4) із реторт (3). Піролізні гази направляють у топку (1) для одержання теплоносія. В блоці (7) піролізне вугілля розігрівають до 600-1000 °С продуванням крізь нього повітря. Вугілля з температурою 600-1000 °С, розміщене в сітчастих ємностях (4), занурюють у ємність з водою (8), де воно охолоджується і одночасно активується. Одержане АВ транспортується в блок обробки і фасування готового продукту (9).

Визначають наступні характеристики одержаного АВ:

- питому поверхню зразка продукту - методом низькотемпературної (77 К) адсорбції азоту за допомогою Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System (Quantachrome Corporation);

- загальний об'єм пористого простору - методом визначення вологості (Теоретичні основи, технологія і обладнання адсорбційних процесів. - Київ КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2017) [5];

- адсорбційну здатність по поліетиленгліколю (ПЕГ) - методом адсорбції з водного розчину ПЕГ [5];

- втрати вихідного вуглевмісного матеріалу (Δm , %), які розраховують із виразу $\Delta m = (m_1 - m_2) / m_1 \cdot 100$ %, де m_1 - маса вихідного матеріалу, кг;

m_2 - маса одержаного АВ, кг (масу матеріалів визначали по масі сухого продукту).

Приклад конкретного виконання за винаходом.

Як ксилемні тканини органічних біополімерів беруть березову деревину, очищену від кори, в кількості 600 кг. Останню фракціонують в пристрої (2) на стовпчики розміром 30 × 30 × 100 мм і завантажують ними 5 реторт (3) з сітчастими ємностями (4) по 120 кг на реторту. Реторти встановлюють в блок сушіння (5), після чого запалюють пальниковий пристрій, який міститься в складі топки (1). Утворену суміш топкових газів розбавляють повітрям для зменшення температури до 200 °С і направляють на сушіння матеріалу. Сушіння ведуть при 175 °С протягом 24 годин. Реторти (3) з висушеною сировиною транспортером переміщують до блоку піролізу (6). Піроліз проводять при 550 °С, шляхом обігріву реторт (3) з висушеним матеріалом сумішшю топкових газів з повітрям. Час піролізу - 36 годин. При цьому через 12 годин від започаткування піролізу починається газифікація процесу з виділенням піролізних газів для проведення автономного режиму процесу піролізу (без використання сторонніх продуктів горіння). Далі реторти (3) по черзі транспортують у блок активації (7), виймають сітчасті ємності (4), крізь які продувають повітря зі швидкістю 10 м/с протягом 2 хвилин. При цьому температура піролізного вугілля підвищується з 550 °С до 900 °С. При температурі піролізного вугілля 900 °С сітчасту ємність (4) разом з вугіллем занурюють у воду з температурою 15 °С. Це проводять в ємності (8). Вугілля і вода набувають температури 60 °С. Сітчасті ємності (4), що містять одержане активоване біовугілля транспортують у блок (9). Активоване вугілля виймають з сітчастих ємностей (4), сушать, зважують і фасують. Перед розфасовкою відбирають проби АВ для визначення його характеристик. Одержане активоване біовугілля мало питому поверхню - 920 м²/г; загальний об'єм пористого простору 2,4 см³/г; адсорбційну здатність по поліетиленгліколю (ПЕГ) - 150 мг/г. Втрати готового продукту (по сухому матеріалу) склали - 51 % (табл. приклад 4).

Аналогічно прикладу конкретного виконання були проведені дослідження процесів одержання активованого біовугілля з використанням як вихідного матеріалу деревини берези при здійсненні активації піролізного вугілля при різних температурах, як у заявлюваному діапазоні, так і при позамежних значеннях (табл., приклади 1-5, 7, 8), а також при використанні як вихідного матеріалу кори берези (табл., приклад 6).

Встановлено, що проведення процесу одержання активованого біовугілля при послідовності і в діапазонах параметрів, що заявляються, забезпечує одержання високоякісного АВ з адсорбційною здатністю по поліетиленгліколю (ПЕГ) 125-150 мг/г, загальним об'ємом пор 1,6-2,4 см³/г, питомою поверхнею 680-920 м²/г при незначних загальних втратах вихідного матеріалу - 47-52 % (див. табл. приклади 1-6).

При позамежних значеннях параметрів процесу одержання АВ, а саме:

- при позамежному зменшенні температури активації, наприклад до 575 °С, різко знижується ефективність процесу активації, що призводить до суттєвого зниження адсорбційних характеристик одержаного АВ (табл. приклад 7)

- при позамежному збільшенні кінцевої температури активації, наприклад до 1025 °С, проходить процес графітизації вугілля, в результаті чого значно знижуються адсорбційні характеристики одержаного активованого вугілля і суттєво збільшуються загальні втрати вихідного матеріалу (табл. приклад 8).

5

Таблиця

Номер дослід/ графа	Режими процесу одержання АВ		Показники одержаного АВ			
	Вихідна сировина	Температура активації повітрям, °С	Адсорбційна здатність по ПЕГ, мг/г	Загальний об'єм пор, см³/г	Питома поверхня, м²	Загальні втрати вихідного матеріалу, %
	1	2	3	4	5	6
За винаходом						
1	Деревина берези (очищена)	600	125	1,7	680	47
2		700	128	1,8	760	48
3		800	137	2,3	890	49
4		900	150	2,4	920	51
5		1000	145	2,3	850	52
6	Кора берези	900	140	2,0	900	52
Позамежні значення						
7	Деревина берези (очищена)	575	101	0,8	350	47
8		1025	82	0,2	160	85
За прототипом [3]						
9	Деревні Відходи	Більше 700			600-900	70-80
За способом [2]						
10	Деревина берези	900	129	1,6		71

Порівняння ефективності запропонованого способу одержання активованого біовугілля із відомим способом [3] показує, що реалізація способів забезпечує високі значення адсорбційних характеристик одержаного АВ, а саме, питому поверхню на рівні 600-900 м²/г. При цьому перевагою запропонованого способу є суттєве зниження втрат вихідного матеріалу з 70-90 % до 43-52 %, тобто на 23-38 %. Таке значне зниження втрат продукту призведе до збільшення продуктивності одержання АВ, що, в свою чергу, неодмінно зменшить енергоємність процесу.

10

У порівнянні зі способом [2], в якому використовувався аналогічний з прикладом винаходу вихідний матеріал - деревина берези, переваги запропонованого способу одержання АВ полягають у одержанні високоякісного продукту із збільшенням загальним об'ємом пор з 1,6 до 1,7-2,4 см³/г та збіжними показниками по ПЕГ при суттєвому зменшенні втрат вихідного матеріалу з 71 % до 47-52 %, тобто на 19-24 %.

15

Достоїнством способу, що заявляється, є одержання високоякісного АВ, використання якого забезпечує зменшення питомих витрат сорбенту на очистку води чи повітря від забруднень. Технологія запропонованого способу дозволяє проводити процес одержання АВ в умовах, що зменшують енергоємність процесу та загальні втрати вихідного матеріалу, при спрощенні процесу переробки сировини у кінцевий продукт, а також зменшенні капітальних витрат.

20

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

25

Спосіб одержання активованого біовугілля, що включає сушіння і піроліз ксилемних тканин органічних біополімерів, причому піроліз здійснюють при температурі 500-550 °С топковими газами, що утворюються при горінні пірогазу, відведеного із зони піролізу в топку, активацію одержаного піролізного вугілля та охолодження одержаного продукту, який **відрізняється** тим, що активацію піролізного вугілля здійснюють нагріванням до температури 600-1000 °С шляхом

30

продування крізь піролізне вугілля повітря з навколишнього середовища і зануренням розігрітого вугілля у воду.

