

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
C01B 32/318 (2021.02); C01B 32/342 (2021.02)

(21)(22) Заявка: 2020133561, 13.10.2020

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
13.10.2020Дата регистрации:
17.05.2021

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 13.10.2020

(45) Опубликовано: 17.05.2021 Бюл. № 14

Адрес для переписки:

308015, Белгородская обл., г. Белгород, ул.
Победы, 85, НИУ "БелГУ" ОИС, Токтаревой
Т.М.

(72) Автор(ы):

Ле Ван Тхуан (VN),
Дао Ми Уиен (VN),
Сироткин Александр Семёнович (RU),
Лебедева Ольга Евгеньевна (RU),
Фам Тхи Чинь (VN)

(73) Патентообладатель(и):

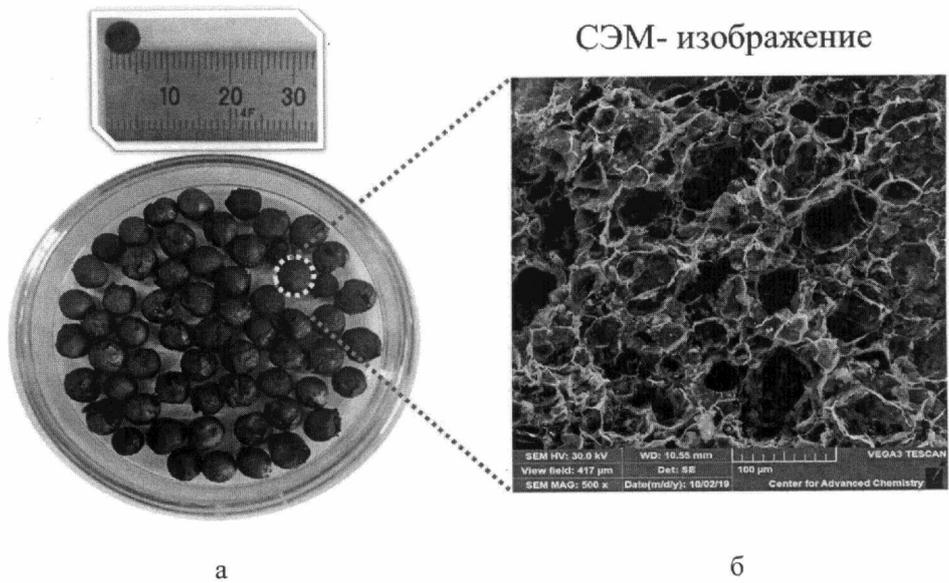
федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования "Белгородский государственный
национальный исследовательский
университет" (НИУ "БелГУ") (RU),
Зуйтанский университет (VN)(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: Donni Adinata et al. "Preparation and
characterization of activated carbon from palm
shell by chemical activation with K₂CO₃",
Bioresource Technology, 2007, Vol. 98, No. 1, P.
145-149. Бочкарев В. В. "Оптимизация
технологических процессов органического
синтеза", Издательство Томского
политехнического университета, 2010, С.185.
RU 26885653 C1, (см. прод.)

(54) Способ получения углеродного сорбента в форме сферических гранул

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения углеродного сорбента в форме сферических гранул из растительного сырья, характеризующемуся тем, что в качестве растительного сырья используют высушенные плоды или семена фруктов диаметром от 2 до 10 мм, которые подвергают активации растворимыми солями угольной кислоты концентрацией 5-10 мас.% при массовом

соотношении исходный материал : активатор, равном (1):(0,5-2), путем перемешивания в течение 24 часов при температуре от 20 до 50°C, пропитанное активатором сырье сушат при температуре не более 60°C в течение 12 часов и подвергают карбонизации путем нагрева со скоростью 5-10 град./мин до 250-600°C с выдержкой при конечной температуре в течение 30-120 мин. 1 табл., 12 пр., 1 ил.



Фиг. 1

(56) (продолжение):
22.04.2019. RU 2411080 C1, 10.02.2011. CN 110075791 A1, 02.08.2019.

RU 2747918 C1

RU 2747918 C1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C01B 32/318 (2017.01)
C01B 32/342 (2017.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(52) CPC
C01B 32/318 (2021.02); C01B 32/342 (2021.02)

(21)(22) Application: **2020133561, 13.10.2020**

(24) Effective date for property rights:
13.10.2020

Registration date:
17.05.2021

Priority:

(22) Date of filing: **13.10.2020**

(45) Date of publication: **17.05.2021** Bull. № 14

Mail address:

**308015, Belgorodskaya obl., g. Belgorod, ul.
Pobedy, 85, NIU "BelGU" OIS, Toktarevoj T.M.**

(72) Inventor(s):

**Le Van Tkhuan (VN),
Dao Mi Uien (VN),
Sirotkin Aleksandr Semenovich (RU),
Lebedeva Olga Evgenevna (RU),
Fam Tkhi Chin (VN)**

(73) Proprietor(s):

**federalnoe gosudarstvennoe avtonomnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniya "Belgorodskij gosudarstvennyj
natsionalnyj issledovatel'skij universitet" (NIU
"BelGU") (RU),
Zujtanskij universitet (VN)**

(54) METHOD FOR PRODUCING CARBON SORBENT IN FORM OF SPHERICAL GRANULES

(57) Abstract:

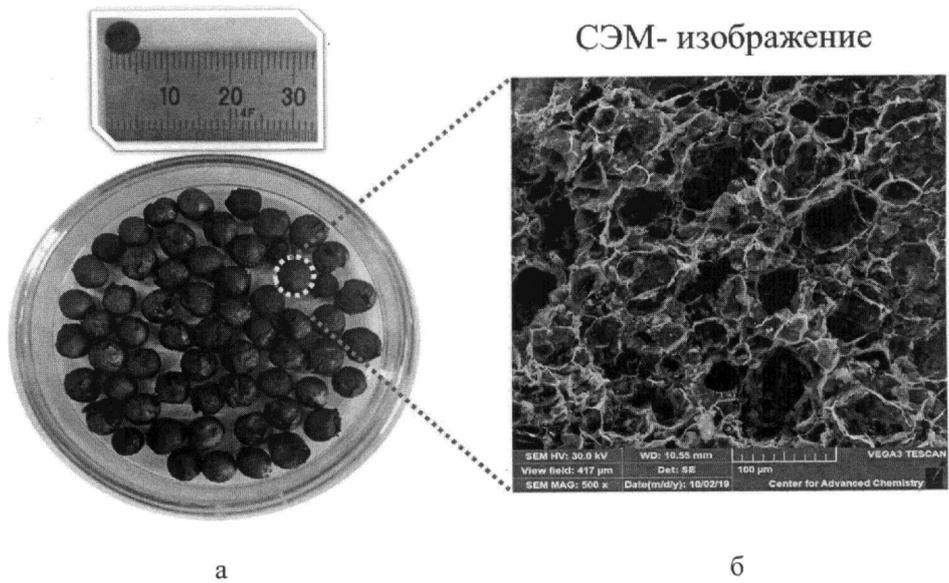
FIELD: carbon sorbents.

SUBSTANCE: invention relates to a method for producing a carbon sorbent in the form of spherical granules from vegetable raw materials, characterized in that dried fruits or seeds of fruits with a diameter of 2 to 10 mm are used as vegetable raw materials, which are subjected to activation with soluble salts of carbonic acid with a concentration of 5-10 wt.% at a mass ratio of starting material: activator equal to (1):(0.5-2), by stirring for 24 hours at a temperature of 20 to 50°C, the

raw material impregnated with the activator is dried at a temperature of no more than 60°C for 12 hours and subjected to carbonization by heating at a rate of 5-10 degrees / min up to 250-600°C with holding at the final temperature for 30-120 minutes.

EFFECT: invention makes it possible to produce a carbon sorbent in form of spherical granules from vegetable raw materials.

1 cl, 1 dwg, 1 tbl, 12 ex



Фиг. 1

RU 2747918 C1

RU 2747918 C1

Изобретение относится к технологии получения углеродных сорбентов в форме сферических гранул, которые могут быть использованы для очистки промышленных сточных вод от тяжёлых металлов и красителей.

5 В настоящее время загрязнение окружающей среды сточными водами различных отраслей промышленности является серьёзной экологической проблемой. Среди разнообразных загрязняющих веществ промышленных сточных вод тяжёлые металлы и красители выделяются большой распространённостью, высокой токсичностью, малой биоразлагаемостью, способностью к накоплению в живых организмах, что является причиной ряда заболеваний. Для удаления этих примесей из сточных вод на практике 10 эффективным является применение сорбционного метода. В качестве сорбентов часто используют силикагель, цеолиты, алюмогель, органические полимеры, углеродные сорбенты, прежде всего, активированный уголь, причем последний сорбент играет ведущую роль в процессах очистки воды.

Углеродные сорбенты могут быть получены из разнообразного углеродсодержащего 15 сырья - древесины, каменного и бурого угля, антрацита, торфа, а также отходов их переработки, растительного сырья, сельскохозяйственных отходов. В мировой практике углеродные сорбенты используют в разных видах, включающих порошковые, дробленые, формованные, гранулированные (зернистые) и шаровидные (сферические) активированные угли.

20 По сравнению с другими видами активированного угля, сферический активированный углеродный сорбент обладает целым рядом преимуществ, заключающихся в высокой механической прочности и высокой сыпучести, стойкости к истиранию, соответственно отсутствием пыления. Например, из уровня техники известен патент RU 2378046 (10.01.2010), в котором описаны высокоэффективные сорбенты на основе 25 активированного угля в виде его дискретных зерен, предпочтительно сферической формы с высокой микропористостью, что ограничивает их применение адсорбцией ядовитых веществ, вредных веществ и запахов, главным образом из газовых и воздушных потоков. Способ получения предлагаемых в этом изобретении высокоэффективных адсорбентов заключается в карбонизации и последующей активации 30 гелеобразных сульфированных сополимеров стирола и дивинилбензола, прежде всего сульфированных, сшитых дивинилбензолом полистиролов, в форме зерен, предпочтительно шаровидных зерен. Что наряду с необходимостью использовать карбонизацию в атмосфере азота при температуре, достигающей 950°C и длительной до 23 часов активацией тоже в атмосфере азота с добавлением водяного пара, также 35 ограничивает применение этого способа как по исходному сырью, так и по сложности самого способа и используемого оборудования.

Известен способ получения активированного угля в сферической форме по патенту RU 2019503 (Опубликовано: 15.09.1994), реализуемый путем карбонизации и активации 40 гранулированной смеси, полученной при смешивании фурфуролсодержащего сырья и концентрированной серной кислоты, формование смеси диспергированием в не смешивающейся с ней среде с температурой 90 - 120°C, отверждение гранул, их карбонизацию и активацию, отличающийся тем, что в качестве фурфуролсодержащего сырья используют кубовый остаток фурфурольного производства, содержащий 5 - 20 мас.% смолы, а смешивание ведут в течение 3 - 4 мин при массовом соотношении 45 фурфуролсодержащего сырья и концентрированной серной кислоты 3 - 5 : 1. Наличие более развитой структуры мезопор в готовом продукте способствует улучшению кинетики и динамики адсорбции, что выражается в более глубокой очистке спирта от эфиров, например, при адсорбции органических веществ из газовой и жидкой фаз в

процессах адсорбции в стационарном, движущемся и кипящем слоях.

Известен способ получения сферического активированного угля по публикации CN110075791 (A) от 2019-08-02, согласно которому используют следующее сырье в массовых частях: 50-70 частей альбита, 80-100 частей смолы, 10-20 частей отвердителя, 5-7 частей активирующего агента, 20-30 частей 1,2-дихлорэтана и 10-20 частей бамбукового масла. Согласно способу, полученные сферические частицы угля подвергают карбонизации в среде азота.

Общим недостатком указанных аналогов является то, что в качестве сырья используются химические соединения, а также использование агрессивной кислоты, вызывающей коррозию оборудования, необходимость измельчения исходного сырья, применение азота в качестве среды при карбонизации. Тем самым, обусловлена высокая стоимость получаемых этими способами шаровидных активированных углеродных сорбентов, препятствующая его применению на практике.

Известны способы получения активированного угля из растительных отходов. Например, способ получения гранулированных углеродных сорбентов из лузги подсолнечной по патенту RU №2411080 (опубл. 10.02.2011) включающий измельчение лузги, введение связующего и гранулирование. По этому способу, в качестве связующего используют поливинилацетатную дисперсию, разбавленную водой в соотношении, мас.ч., (1-3):10 до содержания поливинилацетата 8-20 мас.%, смешиваемую с лузгой, с последующим отделением избытка раствора и гранулированием смеси, после чего гранулы подсушивают при температуре окружающей среды, затем в токе азота сушат при 100-120°C в течение 0,3-0,5 ч и карбонизируют, нагревая до 250-280°C и выдерживая при конечной температуре в течение 0,25-0,5 ч.

Известен также способ получения гранулированных углеродных сорбентов из отходов деревопереработки, включающий дробление отходов деревопереработки, гранулирование, карбонизацию и парогазовую активацию, причем дробленые отходы вначале нагревают и подвергают карбонизации при 700-800°C, затем их измельчают и гранулируют с использованием в качестве связующего нефтяного пека и сульфитно-спиртовой барды, полученные гранулы сушат, подвергают пиролизу при 600-800°C в инертной среде и активацию проводят при 650-800°C в течение 30-120 мин (см. пат. RU №2331580 C1, класс C01B 31/08, опубл. 20.08.2008).

Недостатками вышеуказанных способов являются: получение гранулированных, а не сферических углеродных сорбентов, необходимость измельчения исходного сырья, а также необходимость применения связующего вещества для гранулирования сорбентов и длительность процесса синтеза с большими энергозатратами. Тем самым, обусловлена высокая стоимость получаемых этими способами активированных углеродных сорбентов, препятствующая его применению на практике.

Известен способ получения активного угля на основе растительных отходов по патенту RU 2675576 от 19.12.2018, включающий карбонизацию и парогазовую активацию растительного сырья. В качестве сырья используют предварительно подсушенные и измельченные с выделением фракции 1-5 мм оболочки семян манго. Карбонизацию осуществляют нагреванием сырья со скоростью 10-15°C/мин до температуры 550-600°C и изотермической выдержкой при конечной температуре в течение 20-40 минут. А парогазовую активацию проводят водяным паром при 800-820°C. Технический результат изобретения: получение активного угля на основе растительных отходов, обладающего эффективностью при осветлении растворов желатина. Недостаток способа заключается в том, что при его осуществлении невозможно получить углеродный сорбент в форме сферических гранул.

Известен, выбранный за прототип, способ получения активированного угля по патенту RU 2685653 от 22.04.2019, включающий карбонизацию растительного сырья, а именно косточек плодовых деревьев персика и абрикоса до конечной температуры 700°C, дробление до фракции 0,5-1,5 мм., рассев карбонизата и парогазовую активацию. Карбонизацию ведут со скоростью подъема температуры 5-10°C/мин, после чего осуществляют изотермическую выдержку при конечной температуре в течение 10-15 минут. Парогазовую активацию проводят водяным паром при температуре 880-920°C. Изобретение обеспечивает повышение адсорбционной активности АУ на основе косточек персика и абрикоса по фенолу.

Недостатком указанных аналогов является то, что эти способы решают задачу получения дробленного активированного угля.

Однако во многих областях применения, в частности сорбционной, решающее значение имеет не только геометрическая форма активированного угля, но и его пористость, удельная поверхность, и адсорбционная емкость. В целом, сорбционная способность сорбента прямо пропорциональна пористости, то есть чем выше пористость, тем выше адсорбционная емкость. Однако, с увеличением пористости активированных углеродных сорбентов часто наблюдается нежелательное, а иногда даже неприемлемое снижение его механической прочности, соответственно стойкости к истиранию.

Исходя из вышеизложенного, задачей настоящего изобретения является разработка простого способа получения углеродного сорбента в форме сферических гранул из растительных плодов или семян, и обеспечение выхода качественного продукта с высокой пористостью и достаточно высокой сорбционной способностью к тяжёлым металлам и красителям.

Поставленная задача решается предлагаемым способом получения углеродного сорбента в форме сферических гранул, включающим карбонизацию растительного сырья со скоростью подъема температуры 5-10°C/мин, и активацию, в который внесены следующие новые признаки:

- в качестве растительного сырья используют высушенные плоды или семена фруктов имеющие шаровидную или яйцевидную или почковидную или овальную или цилиндрическую форму диаметром 2-10 мм, предпочтительно в пределах 3-6 мм, например, плоды Литсеи клейкой (*Litsea glutinosa*), плоды лесного перца, семена папайи и т.п.;

- активацию осуществляют путем погружения высушенного сырья в раствор активатора с концентрацией 5-10 мас.% при массовом соотношении исходный материал : активатор, равном (1) : (0,5 – 2), выдерживают сырье в растворе активатора при 20-50°C в течение 24 часов;

- в качестве активатора рекомендуется использовать гидрокарбонат натрия NaHCO_3 или карбонат натрия Na_2CO_3 или карбонат калия K_2CO_3 или карбонат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, которые при термическом разложении выделяют углекислый газ, что обеспечивает пористость полученного сорбента;

- после активации плоды или семена высушивают при температуре не более 60°C в течение 12 часов;

- затем проводят карбонизацию активированного сырья при 250-700°C в течение 30-120 мин.

Во избежание потерь активатора пропитку исходного материала и сушку пропитанного продукта следует проводить при температуре не выше 50°C и 60°C,

соответственно.

Преимущественно карбонизацию осуществляют при температуре не менее 250°C для предотвращения неполной обугленности и низкой пористости, а также не более 600°C для обеспечения высокого выхода и прочности углеродного сорбента в форме сферических гранул, предпочтительно при 300-500°C.

Предпочтительно, до температуры карбонизации исходный материал нагревают со скоростью 5-10°C/мин. Скорость подъема температуры менее 5°C/мин не только увеличивает продолжительность процесса термообработки, но и способствует созданию высокоразвитой системы микропор при минимальном суммарном объеме мезо- и макропор, что невыгодно для сорбции на них крупных молекул. Подъем температуры со скоростью более 10°C/мин приводит к повышению скорости разложения активатора, что вызывает утоньшение и разрыв стенок пор, следствием этого является снижение механической прочности готового сорбента.

В общем виде способ осуществляют следующим образом: высушенные растительные плоды или семена фруктов, имеющие шаровидную или яйцевидную или почковидную или овальную или цилиндрическую форму диаметром от 2 до 10 мм, предпочтительно в пределах 3-6 мм, например плоды Литсеи клейкой (*Litsea glutinosa*), плоды лесного перца, семена папайи и т.п., активируют растворимыми солями угольной кислоты, а именно NaHCO_3 или Na_2CO_3 или K_2CO_3 или $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ концентрацией 5-10 мас.% при массовом соотношении исходный материал: активатор, равном 1:0,5-2, при перемешивании в течение 24 часов при температуре от 20 до 50°C; далее пропитанный активатором материал сушат при температуре не более 60°C в течение 12 часов; после этого полученный продукт подвергают карбонизации со скоростью нагрева 5-10°C/мин до 250-600°C и выдерживают при конечной температуре в течение 30-120 мин, затем охлаждают и упаковывают.

Изобретение характеризуют следующие графические изображения:

на фигуре 1а представлено изображение углеродных сорбентов в форме сферических гранул, полученных из плодов Литсеи клейкой (*Litsea glutinosa*) по предлагаемому способу (см. пример 2). Видно, что полученные сорбенты представляют собой темные круглые шарики со средним диаметром 5 мм;

на фигуре 1б приведена микрофотография поверхности углеродного сорбента в форме сферических гранул из плодов Литсеи клейкой (*Litsea glutinosa*), полученная с использованием сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega 3 (СЭМ-изображение). СЭМ-изображение с увеличением в 500 раз позволяет сделать вывод, что углеродный сорбент имеет высокую пористую структуру внешней поверхности.

Описание способа поясняется следующими примерами.

Пример 1. Получение углеродных сорбентов в форме сферических гранул из плодов Литсеи клейкой (*Litsea glutinosa*) без использования активатора. Около 10 г высушенных плодов Литсеи клейкой диаметром 4-6 мм помещали в закрытый тигель и карбонизировали в муфельной печи со скоростью нагрева 10°C/мин до температуры 450°C и выдерживали при конечной температуре в течение 60 мин. После охлаждения, сорбенты промывали водой, сушили и тестировали сорбционную способность.

Пример 2. Получение углеродных сорбентов в форме сферических гранул из плодов Литсеи клейкой (*Litsea glutinosa*) с использованием NaHCO_3 в качестве активатора.

Брали 10 г высушенных плодов Литсеи клейкой диаметром 4-6 мм, помещали в химический стакан, содержащий 150 мл 5% раствора NaHCO_3 , смесь перемешивали при 50°C в течение 24 часов. После этого, пропитанный активатором материал сушили при

температуре 50°C в течение 12 часов. Затем продукт загружали в закрытый тигель и карбонизировали в муфельной печи со скоростью нагрева 10°C/мин до температуры 450°C и выдерживали при конечной температуре в течение 60 мин. После охлаждения, сорбенты промывали водой, сушили и тестировали сорбционную способность.

5 Пример 3. Аналогичен примеру 2, отличающийся тем, что в качестве активатора использовали K_2CO_3 .

Пример 4. Аналогичен примеру 2, отличающийся тем, что высушенные плоды погружались в раствор Na_2CO_3 с концентрацией 10%.

10 Пример 5. Аналогичен примеру 2, отличающийся тем, что в качестве активатора использовали $(NH_4)_2CO_3$, пропитывание активатора и карбонизацию проводили при температуре 20°C и 250°C, соответственно.

15 Пример 6. Аналогичен примеру 2, отличающийся тем, что брали 7,5 г высушенных плодов Литсеи клейкой и в качестве активатора использовали раствор $NaHCO_3$ с концентрацией 10%.

Пример 7. Аналогичен примеру 2, отличающийся тем, что карбонизацию проводили при температуре 300°C и выдерживали при конечной температуре в течение 120 мин.

20 Пример 8. Аналогичен примеру 2, отличающийся тем, что карбонизацию проводили при температуре 600°C и выдерживали при конечной температуре в течение 30 мин.

Пример 9. Аналогичен примеру 2, отличающийся тем, что скорость подъема температуры в процессе карбонизации составляли 5 °C/мин.

Пример 10. Аналогичен примеру 2, отличающийся тем, что исходным сырьем выбрана Литсея кубеба (*Litsea cubeba*) и температура карбонизации составляет 400°C.

25 Пример 11. Аналогичен примеру 2, отличающийся тем, что исходным сырьем являлись семена папайи и температура карбонизации составляла 350°C.

Пример 12. Определение основных текстурных свойств и сорбционной эффективности сорбентов форме сферических гранул, полученных по примерам 1-11

30 Удельную площадь поверхности и суммарный объем пор, полученных образцов определяли методом низкотемпературной адсорбции–десорбции азота (метод Брунауэра – Эммета – Теллера) на анализаторе Quantachrome Instrument-Quadrasorb SI (США).

Сорбционную способность полученных углеродных сорбентов в форме сферических гранул определяли по сорбции из водных растворов ионов тяжелого металла никеля (Ni^{2+}) и красителя метиленового синего (МС).

35 Сорбционную активность сорбентов в форме сферических гранул по отношению к ионам никеля оценивали следующим образом: взвешивали 0,15 г полученного сорбента и встряхивали с 25 мл раствора $NiSO_4$, содержащего 0,05 г никеля в 1 л раствора при комнатной температуре, время контакта 7 часов, pH 5,5. Затем сорбент собирали и 40 определяли остаточную концентрацию Ni^{2+} в растворе методом атомно-абсорбционной спектроскопии с использованием спектрофотометра iCE 3500, Thermo Scientific, Германия.

45 Для оценки сорбционной активности сорбентов в форме сферических гранул по метиленовому синему: 0,15 г полученного сорбента встряхивали с 25 мл раствора метиленового синего с концентрацией 30 мг/л при комнатной температуре, времени контакта 7 часов, pH 7. Затем сорбент отделяли и определяли остаточную концентрацию метиленового синего в растворе с использованием спектрофотометра Cary 60 (США) при длине волны 665 нм.

Результаты определения текстурных свойств и сорбционной эффективности сорбентов, полученных по примерам 1-11 представлены в таблице 1.

Таблица 1. Основные текстурные свойства и сорбционная эффективность сорбентов, полученных по примерам 1-11.

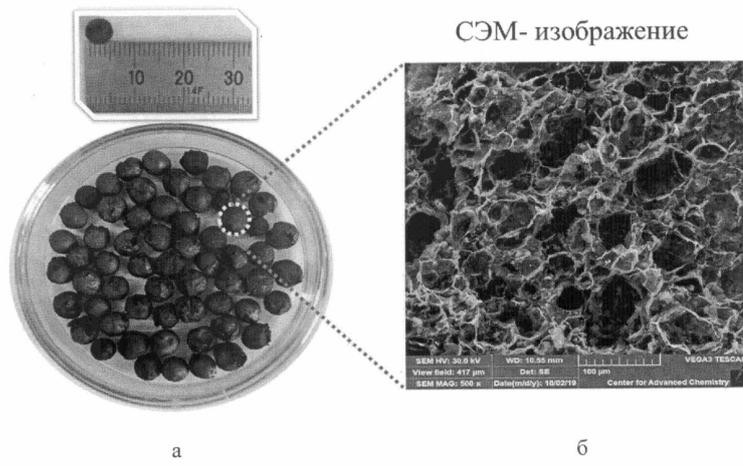
№ примера	Удельная площадь поверхности, м ² /г	Суммарный объём пор, см ³ /г	Эффективность адсорбционного удаления, %	
			Ni ²⁺	Метиленовый синий
1	12,31	0,013	50,3	62,2
2	33,16	0,032	96,9	98,5
3	36,87	0,037	98,3	99,8
4	34,91	0,035	97,5	99,1
5	29,54	0,027	94,2	95,7
6	30,22	0,028	95,9	96,1
7	28,18	0,026	93,0	94,3
8	28,64	0,026	92,8	95,1
9	32,63	0,024	97,4	98,1
10	32,65	0,027	96,3	98,8
11	35,73	0,033	97,9	99,4

Из данных, представленных в таблице 1 видно, что образцы сорбентов, полученные по предложенному способу (примеры 2-11), имеют высокую удельную поверхность и суммарный объём пор примерно в 3 раза больше чем у образца, полученного без применения активатора по примеру 1. Соответственно образцы, полученные по предложенному способу, имеют повышенную сорбционную способность. Эффективность удаления ионов никеля и метиленового синего полученных предлагаемым способом сорбентов составляет от 92,8% до 99,8%. При этом полученные результаты не зависят от выбранного активатора, температуры и времени карбонизации в заявленных пределах.

Таким образом, применение предлагаемого способа позволит получать пористые углеродные сорбенты в форме сферических гранул, обладающие высокой сорбционной способностью по отношению к красителям и тяжёлым металлам. Кроме того, в процессе данного способа не образуются ни жидкие, ни твердые отходы, вызывающие загрязнение окружающей среды, а также в качестве исходного материала в способе могут использоваться не измельченные растительные плоды и косточки фруктов из сельскохозяйственных отходов, имеющие шаровидную или яйцевидную или почковидную или овальную или цилиндрическую форму с диаметром 2-10 мм, что подтверждает высокую экологичность и экономичность заявляемого способа.

(57) Формула изобретения

Способ получения углеродного сорбента в форме сферических гранул из растительного сырья, характеризующийся тем, что в качестве растительного сырья используют высушенные плоды или семена фруктов диаметром от 2 до 10 мм, которые подвергают активации растворимыми солями угольной кислоты концентрацией 5-10 мас.% при массовом соотношении исходный материал : активатор, равном (1):(0,5-2), путем перемешивания в течение 24 часов при температуре от 20 до 50°C, пропитанное активатором сырьё сушат при температуре не более 60°C в течение 12 часов и подвергают карбонизации путем нагрева со скоростью 5-10 град./мин до 250-600°C с выдержкой при конечной температуре в течение 30-120 мин.



Фиг. 1