



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **161974** (13) **U**
(51) МПК

C01B 32/318 (2017.01)

B01J 20/20 (2006.01)

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

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

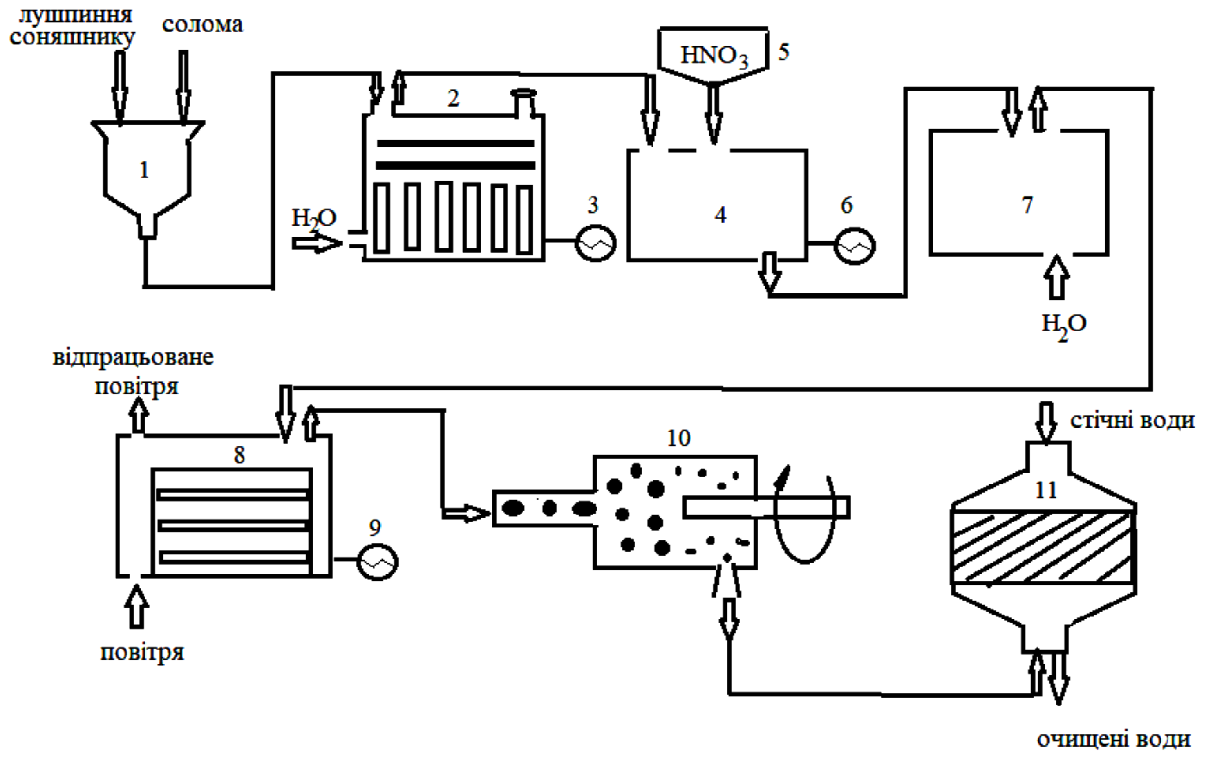
(21) Номер заявки: u 2025 00555	(72) Винахідник(и): Хоботова Еліна Борисівна (UA), Даценко Віта Василівна (UA)
(22) Дата подання заявки: 10.02.2025	(73) Володілець (володільці): ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ АВТОМОБІЛЬНО-ДОРОЖНІЙ УНІВЕРСИТЕТ, вул. Ярослава Мудрого, 25, м. Харків, 61002 (UA)
(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: 29.01.2026	(74) Представник: Азарова Алла Володимирівна
(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію: 28.01.2026, Бюл.№ 4	

(54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ АКТИВОВАНОГО ВУГІЛЛЯ РОСЛИННОГО ПОХОДЖЕННЯ З ВЛАСТИВОСТЯМИ СОРБЕНТУ ЩОДО ІОНІВ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ

(57) Реферат:

Спосіб отримання активованого вугілля рослинного походження з властивостями сорбенту щодо іонів перехідних металів включає подрібнення рослинної сировини, хімічну активацію розчином кислоти при співвідношенні $m_{\text{сорбент}}:m_{\text{кислота}}=1:1,75$, відмивання продукту малим об'ємом води від залишків кислоти, сушіння в печі, диспергування продукту. Рослинна сировина являє собою суміш 30-50% лушпиння соняшнику і 70-50% соломи. Хімічну активацію здійснюють у дві стадії: спочатку водяною парою за температури 500 °C протягом 2 годин, потім - 8 М розчином нітратної кислоти HNO_3 за температури 70 °C протягом 5 годин. Сушіння проводять у печі після стадії відмивання за температури 90-100 °C. Диспергування продукту проводять до розміру агрегатів частинок активованого вугілля 0,2-5 мм. Отримують активоване вугілля, що має поверхневі функціональні групи, сформовані за допомогою двостадійної хімічної активації, з високою сорбційною здатністю щодо ряду іонів перехідних металів при співвідношенні $m_{\text{сорбат}}:m_{\text{сорбент}} = 0,2:2$ мг/г.

UA 161974 U



Фиг. 1

Корисна модель належить до галузі охорони навколишнього середовища і може бути використана у технологіях очищення стічних вод від іонів перехідних металів.

Відомий сорбент для очистки поверхні водних середовищ від нафти та нафтопродуктів [Патент на корисну модель № 40069 UA, МПК В01J 20/16, С02F 1/28. Опубліковано 16.07.2001], що містить, мас. %: гранульований вуглецевий матеріал 5-10; термоокислену речовину 85-90; субстрат з мікроорганізмами 3-5. Сировиною для термоокисленої речовини і субстрату з мікроорганізмами є солома, лузга зернових, стебла соняшника, кукурудзи, очерет, листя дерев, водорості або їх суміш у різних співвідношеннях. Основними недоліками способу-аналога є багатокomпонентність складу сорбенту, наявність субстрату з мікроорганізмами, функціонування якого залежить від температурних умов; неповна визначеність якісного складу сировини для отримання термоокисленої рослинної речовини і субстрату з мікроорганізмами, що може суттєво впливати на величину сорбційної ємності; використання сорбенту лише для сорбції нафти та нафтопродуктів.

Відома утилізація харчових відходів для виробництва активованого вугілля при активації карбонізацією [Alshamsil Z.A.N., Walke S. Utilization of food waste for production of activated carbon // Int. J. Electrical Engineering and Technology., 2021. - Vol. 12, Iss. 7. - P. 88-95, <https://doi.org/10.34218/IJEET.12.7.2021.010>], що включає термічну обробку харчових відходів (бананової, апельсинової або картопляної шкірки та соняшникового лушпиння) при 204 °С протягом 4 год з послідовним хімічним процесом з розчинами CaCl₂ або ZnCl₂ для збільшення пористості сорбенту. Недоліками способу-аналога є здійснення сорбції лише за рахунок пористості сорбенту, яку він набуває при проведенні двох технологічних процесів, відсутність утворення поверхневих функціональних груп, що може суттєво вплинути на сорбційну ємність вуглецевого матеріалу. Також недоліком є невизначеність сорбційної ємності отриманого сорбенту за різними сорбатами, у тому числі за іонами металів. Вказана максимальна величина сорбційної ємності 9,79 ммоль/г, що досягнута при 800 °С з активуючим агентом цинк хлоридом, може значно змінюватися при варіюванні природи сорбату.

Відомий сорбент [Barakat N.A.M., Mahmoud M.S., Moustafa H.M. Comparing specific capacitance in rice husk-derived activated carbon through phosphoric acid and potassium hydroxide activation order variations // Scientific Reports., 2024. - Vol. 14. - 12 p., <https://doi.org/10.1038/s41598-023-49675-0>], що отримується з рисового лушпиння при проведенні двох стадій: карбонізації та хімічного процесу з використанням фосфатної кислоти H₃PO₄ і калій гідроксиду КОН як активуючих агентів. Карбонізація та хімічна активація можуть чергуватися в послідовності їх проведення. Основними недоліками способу-аналога є обов'язкова наявність стадії карбонізації, відсутність чіткої послідовності та параметрів проведення процесів карбонізації та хімічної активації, використання двох активуючих реагентів, висока температура хімічної активації (900 °С) у випадку її проведення перед карбонізацією, а також утримання та впровадження в активоване вугілля неорганічних домішок SiO₂ і KHCO₃, остання речовина є розчинною і буде забруднювати розчин, що очищається.

Найбільш близьким аналогом є спосіб отримання активованого вугілля із шкаралупи плодів баобабу шляхом хімічної активації фосфатною кислотою H₃PO₄ з подальшим його використанням для видалення іонів Cu(II) з водного розчину [Vunain E., Kenneth D., Diswick T. Synthesis and characterization of low-cost activated carbon prepared from Malawian baobab fruit shells by H₃PO₄ activation for removal of Cu(II) ions: equilibrium and kinetics studies // Appl. Water Sci., 2017. - Vol. 7. - P. 4301-4319, <https://doi.org/10.1006/s13201-017-0573-x>], що полягає у розламуванні плодів, промиванні, дробленні, сушінні на повітрі, хімічній активації 85 % H₃PO₄ протягом 24 год за кімнатної температури при співвідношенні m_{сорбент}:m_{кислота} = 1:1,75, сушінні на повітрі, піролізі 2,5 год без кисню за t=200-900 °С, стиранні в порошок, промиванні для видалення H₃PO₄, сушінні при 105 °С протягом 30 хв, просіюванні через сито 106 мкм. Цей спосіб дозволяє отримати активоване вугілля для економічного очищення стічних вод, що включають іони важких металів, завдяки підвищеній поруватості та адсорбційній здатності, низькій вартості, нетоксичності та біосумісності. Основними недоліками аналога є багатостадійність способу (усього 10 стадій); послідовність проведення стадій процесу, а саме проведення піролізу після хімічної активації фосфатною кислотою, що знижує число поверхневих функціональних груп і максимально можливу величину адсорбції. Таким чином, сорбція здійснюється лише за рахунок підвищення поруватості активованого вугілля, для чого використовується 85 % H₃PO₄, що не виправдано підвищує вартість процесу; невизначеність оптимального значення температури стадії піролізу (t=200-900 °С), що суттєво впливає на варіювання енерговитрат. Також недоліками аналога є невелике значення співвідношення m_{сорбат}:m_{сорбент}, що варіює в інтервалі 0,0125-0,075 мг/г; відсутність достовірних даних щодо сорбції активованим вугіллям іонів металів Zn(II), Pb(II), Cd(II) і Ni(II), вони вказані лише як

передбачувані, а також занадто висока дисперсність активованого вугілля після його просіювання через сито 106 мкм. Отримане пилоподібне активоване вугілля може легко утворювати суспензії в технологіях очищення стічних вод.

5 В основу корисної моделі поставлена задача отримати активоване вугілля рослинного походження з властивостями сорбенту щодо іонів перехідних металів, яка вирішується при послідовному здійсненні стадій подрібнення рослинної сировини, хімічної активації, що включає активацію розчином кислоти, відмивання продукту малим об'ємом води від залишків кислоти, сушіння в печі, диспергування продукту.

10 Поставлена задача вирішується тим, що у способі отримання активованого вугілля рослинного походження з властивостями сорбенту щодо іонів перехідних металів, що включає подрібнення рослинної сировини, хімічну активацію розчином кислоти при співвідношенні $m_{\text{сорбент}}:m_{\text{кислота}}=1:1,75$, відмивання продукту малим об'ємом води від залишків кислоти, сушіння в печі, диспергування продукту, згідно з корисною моделлю, рослинна сировина являє собою суміш 30-50 % лушпиння соняшнику і 70-50 % соломи, при цьому хімічну активацію здійснюють
15 у дві стадії: спочатку водяною парою за температури 500 С протягом 2 годин, потім - 8 М розчином нітратної кислоти HNO_3 за температури 70 С протягом 5 годин, після цього сушіння проводять у печі після стадії відмивання за температури 90-100 С, диспергування продукту проводять до розміру агрегатів частинок активованого вугілля 0,2-5 мм, після чого отримують
20 активоване вугілля, що має поверхневі функціональні групи, сформовані за допомогою двостадійної хімічної активації, з високою сорбційною здатністю щодо ряду іонів перехідних металів при співвідношенні $m_{\text{сорбат}}:m_{\text{сорбент}}=0,2:2$ мг/г.

Вибір оптимальних умов стадій ілюструється прикладами.

Приклад 1. Стосується оптимізації температурних умов проведення першої стадії активації сировинної суміші водяною парою. Оптимальні умови стадії активації оцінено за придбанням
25 активованим вугіллям сорбційних властивостей, які визначали за розрахунком величини адсорбції А і ступеня вилучення іонів Cu(II) n:

$$A = \frac{(C_0 - C) \cdot V}{m}, \text{ мг/г}$$

$$n = \frac{(C_0 - C) \cdot 100}{C_0}, \%$$

30 де C_0 - вихідна концентрація іонів Cu(II) , мг/л; C - концентрація іонів Cu(II) через 1 год сорбції, мг/л; V - об'єм розчину, л; m - маса сорбенту, г. Концентрації іонів металів визначали атомно-абсорбційним методом.

35 Подрібнену сировинну суміш, що містить 50 % лушпиння соняшнику і 50 % соломи активували за температур, °С: 100, 300, 500, 600 у парогенераторі. Величина адсорбції за іонами Cu(II) відповідно має значення, мг/г: 0,44; 0,82; 1,11; 0,96. Найбільшим значенням А характеризується активоване вугілля, що отримане за температури водяної пари 500 °С. Подальше збільшення температури недоцільне, так як збільшує енерговитрати без досягнення ефекту у подальшій сорбційній очистці.

40 Оптимальний час активації сировинної суміші водяною парою 2 год за $t=500$ °С. При часовій активації значення А зменшується до 0,78 мг/г. При активації протягом 3 год $A=1,13$ мг/г, незначне зростання А (на 1,8 %) порівняно з оптимальною величиною 1,11 мг/г не виправдовує енерговитрат.

45 Приклад 2. Стосується оптимізації стадії кислотної активації. Для проведення стадії вибрана нітратна кислота, що має окисні властивості і сприяє утворенню функціональних груп. Активоване вугілля (вихідний склад сировинної суміші 50 % лушпиння соняшнику і 50 % соломи) після першої стадії активації водяною парою обробляють нітратною кислотою в оптимальних умовах: концентрація розчину HNO_3 8 М (40,5 %) при співвідношенні $m_{\text{сорбент}}:m_{\text{кислота}}=1:1,75$ за температури 70 °С протягом 5 годин. Вибір оптимальних умов підтверджується даними таблиць 1-4, у яких наведено значення величини адсорбції активованого вугілля щодо іонів Cu(II) залежно від параметрів стадії кислотної активації. Оптимальні значення виділено.

50

Таблиця 1

Залежність величини адсорбції активованого вугілля щодо іонів Cu(II) від концентрації нітратної кислоти при співвідношенні $m_{\text{сорбент}}:m_{\text{кислота}} = 1:1,75$ за температури 70 °С протягом 5 годин

C (HNO ₃), M	A, мг/г
2	0,48
4	0,61
6	0,98
8	1,77
10	1,81

Таблиця 2

Залежність величини адсорбції активованого вугілля щодо іонів Cu(II) від співвідношення $m_{\text{сорбент}}:m_{\text{кислота}}$ за концентрації нітратної кислоти 8 M, температури 70 °С протягом 5 годин

$m_{\text{сорбент}}:m_{\text{кислота}}$	A, мг/г
1:1	1,18
1:1,25	1,37
1:1,5	1,52
1:1,75	1,77
1:2	1,78

Таблиця 3

Залежність величини адсорбції активованого вугілля щодо іонів Cu(II) від температури за співвідношення $m_{\text{сорбент}}:m_{\text{кислота}} = 1:1,75$, концентрації нітратної кислоти 8 M протягом 5 годин

t, °С	A, мг/г
40	0,96
50	1,02
60	1,48
70	1,77
80	1,67

Таблиця 4

Залежність величини адсорбції активованого вугілля щодо іонів Cu(II) від часу проведення активації за співвідношення $m_{\text{сорбент}}:m_{\text{кислота}} = 1:1,75$, концентрації нітратної кислоти 8 M, температури 70 °С

t, год	A, мг/г
1	0,75
3	1,08
5	1,77
7	1,81

5

Таблиця 5

Склад сировинних компонентів і поверхневі функціональні групи зразків активованого вугілля

Позначення вугілля	Склад, %		Умови активації		Карбоксильні групи, мг-екв/г		Фенольні групи, мг-екв/г
	лушпиння соняшнику	солома	водяна пара	8 M HNO ₃	гідратні	негідратні	
AB-1	50	50	800 °С, 2 год	-	0,04	0,18	1,95
AB-1ок	50	50	800 °С, 2 год	70 °С, 5 год	0,42	0,98	2,58
AB-2	30	70	Неактивоване		0	0,56	0
AB-3	30	70	800 °С, 2 год	-	0	0,59	0
AB-3ок	30	70	800 °С, 2 год	70 °С, 5 год	0,20	1,95	0,72

Приклад 3. Стосується співвідношення сировинних компонентів (лушпиння соняшнику і соломи) і утворення поверхневих функціональних груп. Природу поверхневих функціональних груп визначали за допомогою ІЧ-спектроскопії. ІЧ-спектри одержували у таблетках KBr на Фур'є ІЧ-спектрофотометрі SPECTRUM ONE (Perkin Elmer) в інтервалі 450-4000 см⁻¹ з роздільною здатністю за хвильовими числами 1 см⁻¹. Відмічається (таблиця 5) збільшення числа поверхневих функціональних груп при окисненні активованого вугілля у другій стадії активації незалежно від співвідношення вихідних сировинних компонентів. АВ-1ок і АВ-3ок мають достатню сумарну концентрацію поверхневих функціональних груп для здійснення сорбції іонів металів, відповідно, 3,56 і 2,67 мг-екв/г. Вміст соломи більше 70 % недоцільний, так як викликає утворення пилоподібного активованого вугілля, що ускладнює його використання у технологіях очищення стічних вод. Зовнішній вигляд вугілля АВ-1ок представлено на фіг. 2 -фото.

Приклад 4. Стосується кількісних характеристик сорбції іонів перехідних металів зразками активованого вугілля. Оптимальне значення співвідношення $m_{\text{сорбат}}:m_{\text{сорбент}}$ варіює в інтервалі 0,2-2 мг/г. При $m_{\text{сорбат}}:m_{\text{сорбент}} < 0,2$ мг/г суттєво зменшується величина адсорбції. При $m_{\text{сорбат}}:m_{\text{сорбент}} > 2$ мг/г величина адсорбції збільшується, але максимальний приріст складає лише 6,5 % при $m_{\text{сорбат}}:m_{\text{сорбент}} = 5$ мг/г, потім А практично не змінюється.

Для визначення часу досягнення рівноваги адсорбції проведена серія вимірювань сорбції іонів металів на АВ-1 і АВ-1ок із розчинів з концентрацією кожного з іонів в суміші 1-10 мг/л (V=50 мл, m=0,25 г, t=25 °C). У цих розчинах перевищені допустимі концентрації токсичних металів, вони моделюють стічні води в технологіях переробки металовмісної вторинної сировини. Максимальний час вилучення іонів металів досягав 72 год.

При вмісті іонів металів у розчинах 1 мг/л суміш іонів всіх металів була повністю вилучена на обох зразках активованого вугілля незалежно від рН розчинів вже через 1 годину контакту розчину з адсорбентом. Вміст іонів металів у фільтраті після сорбції нижче чутливості атомно-абсорбційного методу.

Приклад 5. Стосується сорбції іонів перехідних металів з багатокомпонентних розчинів зразками активованого вугілля. В багатокомпонентних розчинах концентрація кожного із присутніх іонів металів була близько 10 мг/л. Величина адсорбції метало-іонів на АВ-1 знижується в ряді Fe>Cu>Ni>Co>Mn (таблиця 6). При використанні АВ -1ок ряд ідентичний за винятком того, що величина адсорбції іонів Cu(II) більш за $A_{\text{Fe(II)}}$. З ряду катіонів найбільш близькі значення А при сорбції іонів Fe(II) і Cu(II) незалежно від ступеня окиснення вугілля.

Для досягнення величини адсорбції іонів Cu(II), близької до рівноважної, тобто 94 % значення А за 72 год, необхідно не менше 8 год на вихідному вугіллі і майже 1 год на його окисленому зразку (таблиця 6). Для АВ-1ок за добу досягається практичне повне насичення адсорбенту.

Аналогічні результати спостерігаються при адсорбції іонів Fe(II), що припускає близькість механізмів сорбції цих іонів. В умовах експерименту ступінь вилучення іонів Cu(II) і Fe(II) через 24 год сорбції складав 54 і 87 % для АВ-1 та 82 і 97 % для АВ-1ок. Таким чином, можлива аналогічність механізмів адсорбції іонів Cu(II) і Fe(II), яка визначається наявністю і кількістю поверхневих функціональних груп.

Таблиця 6

Вилучення іонів металів із водних розчинів

Іони металів	C _{Me} , мг/л	1 год	4 год	8 год	24 год	48 год	72 год
		Величина адсорбції на АВ-1, мг/г					
Cu (II)	11,0	1,11	1,18	1,22	1,29	1,3	1,3
Mn (II)	9,4	0,17	0,20	0,27	0,32	0,39	0,39
Fe (II)	10,1	1,48	1,72	1,75	1,94	1,96	1,97
Co (II)	9,2	0,26	0,28	0,32	0,41	0,43	0,44
Ni (II)	9,9	0,30	0,33	0,37	0,42	0,47	0,58
Іони металів	C _{Me} , мг/л	Величина адсорбції на АВ-1ок, мг/г					
Cu (II)	11,0	1,77	1,86	1,88	1,88	1,89	1,89
Mn (II)	9,4	0,24	0,32	0,37	0,37	0,36	0,31
Fe (II)	10,1	1,69	1,73	1,77	1,78	1,79	1,80
Co (II)	9,2	0,55	0,67	0,75	0,73	0,74	0,74
Ni (II)	9,9	0,69	0,78	0,95	1,21	1,19	1,20

Приклад 6. Стосується впливу кислотності середовища на протікання сорбції іонів Cu(II) із багатокомпонентних розчинів. Підкислення здійснювали хлоридною кислотою. Розчини

включали також по 10 мг/л Fe(II), Co(II), Ni(II), Mn(II). Зі збільшенням кислотності розчинів величина адсорбції A і ступінь вилучення n іонів Cu(II) знижуються (таблиця 7). Це може бути пов'язано з пригніченням дисоціації карбоксильних та фенольних груп у сильнокислому середовищі. Для окисленого вугілля АВ-1ок залежність показників адсорбції від кислотності середовища аналогічна, але A і n вище.

Таблиця 7

Залежність адсорбції іонів Cu(II) від рН розчинів

C _{Cu вих} , мг/л	рН	АВ-1		АВ-1ок	
		A, мг/г	n, %	A, мг/г	n, %
11,0	1,2	0,408	18	-	-
10,0	1,2	-	-	0,96	49
11,0	3,8	1,29	55	-	-
10,0	3,8	-	-	1,88	94

При умовах C_{Cu вих} =8,6 мг/л, рН 3,56-3,58, t_{сорб} =24 год максимальні величини адсорбції зразка АВ-1 за іонами Cu(II) складають 4,0 мг/г для однокомпонентних і 2,7 мг/г для багатоконпонентних розчинів. Величина адсорбції для АВ-3ок досягає 14,9 мг/г, що перевищує аналогічне значення A для АВ-1ок, яка дорівнює 5,2 мг/г, тобто сорбційні властивості окисленого вугілля залежать від складу вихідної сировини. Порівняння результатів з даними таблиці 3 показує, що при зниженні концентрації Cu(II) іонів величина адсорбції збільшується.

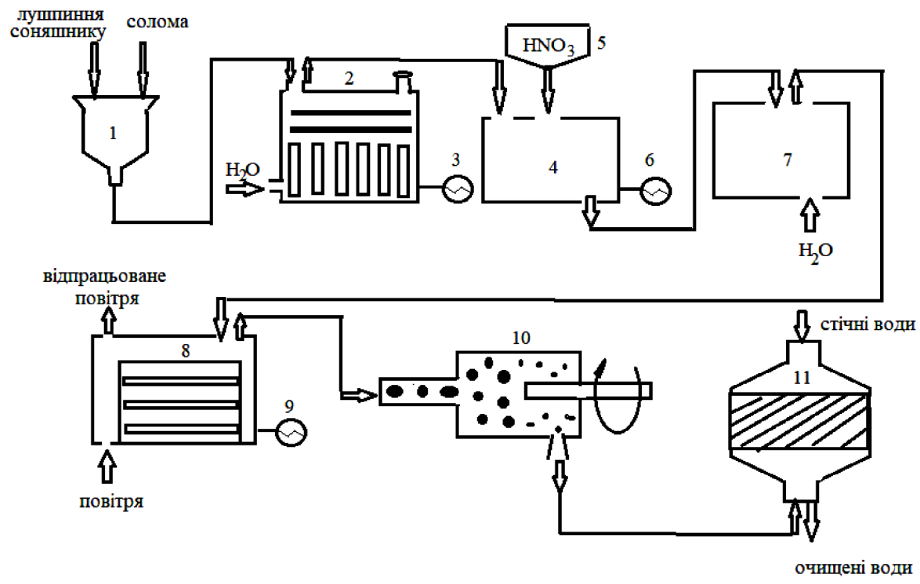
За підвищення температури на 30° зниження величини адсорбції Cu(II) незначне ≈2,8 % (умови: C_{Cu вих} =8,6 мг/л, рН 3,56-3,58, t_{сорб} =6 год). Це підтверджує комплексний характер процесу сорбції, що включає іонний обмін і комплексотворення. При здійсненні лише фізичної адсорбції зменшення A повинно бути більшим.

Схема способу отримання активованого вугілля рослинного походження з властивостями сорбенту щодо іонів перехідних металів представлена на фіг. 1. Рослинну сировину: солому і лушпиння соняшнику, змішують та подрібнюють в апараті 1, після чого направляють на першу стадію активації водяною парою у парогенератор 2 за температури 500 °С, яку підтримує терморегулятор 3, а потім на другу стадію - кислотну активацію у ємність 4, до якої з резервуара 5 подають 8 М HNO₃, температуру стадії кислотної активації 70 °С підтримує терморегулятор 6. Після закінчення активації активоване вугілля відмивають невеликою кількістю води від залишків кислоти у резервуарі 7, сушать у сушарці 8 за температури 90-100 °С, яку підтримує терморегулятор 9, і диспергують у млині 10. Готове активоване вугілля використовують для сорбції іонів перехідних металів зі стічних вод у резервуарі 11.

Пропонований спосіб отримання активованого вугілля рослинного походження з властивостями сорбенту щодо іонів перехідних металів має такі переваги: розширення сировинної бази, ресурсо- і енергозбереження процесу, невелика кількість стадій одержання готового сорбенту, отримання активованого вугілля, яке має поверхневі функціональні групи, за рахунок яких воно виявляє сорбційні властивості до кількох іонів перехідних металів, що дозволяє використовувати активоване вугілля у маловідходному процесі очищення стічних вод, оптимізація всіх стадій технологічного процесу.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Спосіб отримання активованого вугілля рослинного походження з властивостями сорбенту щодо іонів перехідних металів, що включає подрібнення рослинної сировини, хімічну активацію розчином кислоти при співвідношенні m_{сорбент}:m_{кислота}=1:1,75, відмивання продукту малим об'ємом води від залишків кислоти, сушіння в печі, диспергування продукту, який **відрізняється** тим, що рослинна сировина являє собою суміш 30-50 % лушпиння соняшнику і 70-50 % соломи, при цьому хімічну активацію здійснюють у дві стадії: спочатку водяною парою за температури 500 °С протягом 2 годин, потім - 8 М розчином нітратної кислоти HNO₃ за температури 70 °С протягом 5 годин, після цього сушіння проводять у печі після стадії відмивання за температури 90-100 °С, диспергування продукту проводять до розміру агрегатів частинок активованого вугілля 0,2-5 мм, після чого отримують активоване вугілля, що має поверхневі функціональні групи, сформовані за допомогою двостадійної хімічної активації, з високою сорбційною здатністю щодо ряду іонів перехідних металів при співвідношенні m_{сорбат}:m_{сорбент}=0,2:2 мг/г.



Фіг. 1



Фіг. 2