

- (11) Patento numeris: **6661** (51) Int. Cl. (2019.01): **B01J 8/00**
- (21) Paraiškos numeris: **2018 513**
- (22) Paraiškos padavimo data: **2018-03-23**
- (41) Paraiškos paskelbimo data: **2019-08-26**
- (45) Patento paskelbimo data: **2019-09-25**
- (62) Paraiškos, iš kurios dokumentas išskirtas, numeris: —
- (86) Tarptautinės paraiškos numeris: —
- (86) Tarptautinės paraiškos padavimo data: —
- (85) Nacionalinio PCT lygio procedūros pradžios data: —
- (30) Prioritetas: —
- (72) Išradėjas:
Pranas BALTRĖNAS, LT
Edita BALTRĖNAITĖ, LT
Luiza USEVIČIŪTĖ, LT
- (73) Patento savininkas:
Vilniaus Gedimino technikos universitetas, Saulėtekio alėja 11, LT-10223
Vilnius, LT
- (74) Patentinis patikėtinis/atstovas:
Gediminas PRANEVIČIUS, Advokatų profesinė bendrija IP FORMA, Užupio
g.30, LT-01203 Vilnius, LT

- (54) Pavadinimas:
Bioanglies hidrofiliskumo didinimo įrenginys ir būdas

- (57) Referatas:

Išradimas skirtas lignoceliuliozinės bioanglies vakuuminiams hidrofiliskumo didinimo įrenginiams ir būdai. Bioanglies hidrofiliskumo didinimo įrenginį sudaro ramnolipidinės medžiagos tirpalo talpa, sujungta su bioanglies vakuuminio apdorojimo talpa, kurios apatinėje dalyje, užpildytoje ramnolipidinės medžiagos tirpalu, įrengtas kaitinimo elementas, o viršutinėje dalyje, atskirtoje nuo apatinės perforuota pertvara, įrengta bioanglies vakuuminio apdorojimo ramnolipidinės medžiagos garais talpa, sujungta su vakuumine pompa ir turinti bioanglies užpildo maišytuvą. Būde bioanglies hidrofiliskumo didinimui naudojami ramnolipidinės medžiagos tirpalo garai, įkaitinti iki 100-105 °C, esant 99 990 Pa - 1333 Pa dydžio vakuumui, sukurtam vakuumine pompa bioanglies apdorojimo talpoje.

IŠRADIMO SRITIS

Išradimas skirtas lignoceliuliozinės bioanglies hidrofiliškumo didinimo įrenginiams ir būdui, konkrečiai – vakuuminiams įrenginiams, skirtiems sukurti slėgio pokyčius tarp bioanglies dalelių ir didinti skysčių infiltracijai ir eksfiltracijai iš bioanglies porų, dėl ko yra paveikiamas ne tik išorinis, bet ir vidinis bioanglies porų paviršius. Tokiu būdu didėja bioanglies geba sulaikyti vandenį bei chemines medžiagas. Tokia modifikuota bioanglis gali būti naudojama įvairiose aplinkosauginėse technologijose, pavyzdžiui, biofiltracinėse sistemose didinant drėgmės išlaikymo trukmę bioanglyje, didinant cheminių medžiagų sulaikymą bioanglyje, sumažinant vandens sunaudojimą aplinkosauginėse technologinėse sistemose, didinant organinių teršalų skaidymo efektyvumą esant mažesniai vandens sunaudojimui, gerinant mikroorganizmų gyvavimo sąlygas.

TECHNIKOS LYGIS

Bioanglies hidrofiliškumo didinimo įrenginys ir būdas gali būti taikomi iš bet kokios pradinės lignoceliuliozinės žaliavos gautos bioanglies fizikinių ir cheminių savybių, susijusių su bioanglies hidrofiliškumo didinimu, gerinimui. Vakuuminė technologija yra pranašesnė už įprastą bioanglies prisotinimą vandeniniu tirpalu, kuris paprastai paveikia tik išorinį paviršių bei mažą bioanglies vidinio paviršiaus dalį. Bioanglis gaunama biomasės pirolizės būdu. Gauta bioanglis vėliau veikiama vakuumu ir paviršiaus aktyvios medžiagos (PAM) tirpalu. Bioanglies poveikis po pirolizės reikalingas bioanglies vidiniam porų tūriui ir paviršiaus plotui padidinti. Bioanglies veikimas ramnolipidinio tirpalo garais po pirolizės tikslas – padidinti bioanglies vidinį porų tūrį ir paviršiaus plotą, pašalinti žalingus kondensuotus junginius iš bioanglies porų bei įtraukti į bioanglies struktūrą biologinės kilmės junginius, ir tai geriausiai galima pasiekti modifikuojant bioanglies chemines ir fizikines savybes, naudojantis ramnolipidinio tirpalo garais. Poveikis vakuumu paskatina tirpalo infiltraciją į ir eksfiltraciją iš bioanglies porų, dėl to yra pagreitinamas dervų kondensuotų junginių pašalinimas iš bioanglies porų. Poveikis tirpalu naudojamas dėl trijų priežasčių: 1) padidinti bioanglies poringos struktūros paviršių; 2) neutralizuoti bioanglies pH; 3) pašalinti dervų junginius iš bioanglies porų.

Šio išradimo prototipu laikytinas JAV patentas Nr. US9809502. Technologija,

aprašyta šiame išradime, apima bioanglies patalpinimą į vakuuminę talpą. Į ją įpilamas drėkinimo didinimo agentas bei sukuriamas vakuumas, naudojantis vakuumine pompa, sujungta su vakuumine žarnele, turinčia sklendę. Kuomet sklendė į talpą yra uždaryta, slėgis talpoje sumažėja nuo 99,99 kPa iki 1,33 kPa. Bioanglis gali būti laikoma vakuume nuo kelių sekundžių iki 100 minučių. Drėkimo didinimo agentas patenka į vakuuminę talpą per žarnelę, atidarius sklendę. Atidarius sklendę, poveikio tirpalas naudojamas bioanglies porų paviršiui modifikuoti. Vakuumas gali būti sukuriamas jau bioanglį paveikus tirpalu arba tuo metu, kai tirpalas patenka į talpą. Talpoje bioanglis maišoma maišykle. Po to, ramnolipidiniu tirpalu prisotinta bioanglis gali būti veikama oro srove pertekliniam vandeniui iš bioanglies pašalinti. Tokiu būdu modifikuota bioanglis dar gali būti impregnuojama priedais dėl papildomų porų paviršiaus savybių išvystymo.

Prototipo trūkumu galima laikyti tai, kad bioanglį siūloma modifikuoti tirpalu. Kitaip nei garai, reagento skystoji fazė paveikia tik bioanglies porų išorinį paviršiaus plotą ir tik mažą dalį vidinio paviršiaus ploto. Kitas trūkumas yra tai, kad modifikuojantį tirpalą siūloma ruošti iš cheminių paviršiaus aktyvių medžiagų, kurios yra toksiškos. Modifikacijai sunaudojamas iki 10–100 kartų didesnis cheminių medžiagų kiekis, lyginant su biologinės kilmės paviršiaus aktyviomis medžiagomis.

IŠRADIMO ESME

Šio išradimo tikslas – bioanglies hidrofiliškumo didinimas, siekiant pagerinti bioanglies drėkumą, didinant bioanglies vidinį paviršiaus plotą. Taikomas bioanglies maišymas kartu su ramnolipidinio skysčio garų prisotinimu bei slėgio pokyčių sukūrimu tarp bioanglies dalelių vakuumo sąlygomis. Tirpalas, kurio garai naudojami bioanglies hidrofiliškumui didinti, gaminamas iš dejonizuoto vandens ir ramnolipidinės paviršiaus aktyvios medžiagos dėl pastarosios didelės gebos drėkinti hidrofobinius paviršius.

Ramnolipidai yra paviršiaus aktyvūs glikolipidai, priklausantys biologinės kilmės paviršiaus aktyvioms medžiagoms ir sudaryti iš hidrofiliinės grupės, suformuotos iš vienos ar dviejų ramnozės molekulių ir iš hidrofobinės grupės, susidedančios iš vienos ar dviejų sočiųjų rūgščių grandinių. Ramnolipidinės medžiagos gaminamos iš atsinaujinančių žaliavų ir didelės įvairovės mikroorganizmų, tačiau daugiausiai – iš

Pseudomonas aeruginosa. Lyginant su jų sintetiniais analogais, ramnolipidinės medžiagos yra mažiau toksiškos, aktyvesnės drėkinimo didino gebai ir stabilesnės, esant ribinėms temperatūroms, pH, druskingumo sąlygoms. Hidrofobiškos žematemperatūrės bioanglies drėkumas gali būti padidintas, naudojantis ramnolipidinės medžiagos tirpalu, kurio koncentracija siekia 30–40 mg/l, dėl vandens įtempties paviršiaus sumažėjimo nuo 72 mN/m iki 30–35 mN/m.

Bioanglies aktyvacija garais gali padidinti bioanglies hidrofiliškumą dėl keletos priežasčių. Pirma, aktyvacija garais padidina bioanglies paviršiaus plotą, nes jos metu yra išlaisvinami kondensuoti junginiai, užkemšantys bioanglies poras. Adsorbuoto vandens kiekis ant bioanglies tiesiogiai priklauso nuo didelio bioanglies paviršiaus ploto, dėl to tokie bioanglies tipai gali adsorbuoti didelius vandens kiekius. Antra, aktyvacija garais didina mikroporingumą dėl mažų porų susijungimo bei vidinių ertmių didinimo. Trečia, aktyvacija garais oksiduoja bioanglies porų paviršių, dėl to susiformuoja paviršiaus rūgštinės deguonies turinčios funkcinės grupės (pvz.: karboksilinės, karbonilinės, eterinės ir fenolinės hidroksilinės grupės), kurios didina bioanglies hidrofiliškumą dėl vandenilinių jungčių sudarymo su vandens molekulėmis. Ketvirta, aktyvacija garais skatina kondensuotų junginių (monoaromatinių ir policiklinių aromatinių angliavandenilių, benzonitrilo, benzofuranų) pašalinimą iš bioanglies porų, kurie trukdo vandens patekimui į bioanglį. Porų užsikimšimo efektas mažina bioanglies hidrofiliškumą. Svarbu pabrėžti fizinę garų reikšmę bioanglies hidrofiliškumui didinti. Kadangi vandens garai pasižymi mažesniu tankiu ($0,59 \text{ kg/m}^3$, esant $99,63^\circ\text{C}$ virimo temperatūrai) ir klampumu ($0,000012 \text{ kg/m}\cdot\text{s}$, esant $99,63^\circ\text{C}$ virimo temperatūrai), lyginant su skystąja vandens faze (atitinkamai $997,996 \text{ kg/m}^3$ ir $0,000978 \text{ kg/m}\cdot\text{s}$, esant 21°C vandens temperatūrai), jų molekulės bioanglies aktyvacijos garais metu gali lengviau prasikverbti į poringą vidinę bioanglies struktūrą ir jos kapiliarus, dėl to pastebimas geresnis garų poveikis minėtoms bioanglies savybėms.

Bioanglies hidrofiliškumo didinimo įrenginys turi ramnolipidinės medžiagos tirpalo talpą su tirpalo padavimo anga, iš kurios ramnolipidinės medžiagos tirpalas ištekėjimo žarnele patenka į bioanglies vakuuminio apdorojimo talpos apatinę dalį. Kaitinimo elementas naudojamas ramnolipidinės medžiagos tirpalo garų, kurie naudojami bioanglies dalelių oksidacijai bei dervų išvalymui, sukūrimui. Temperatūros daviklis ir automatinis valdymo blokas naudojami ramnolipidinės medžiagos tirpalo garų temperatūros fiksavimui $100\text{--}105^\circ\text{C}$ ribose. Apatinę bioanglies vakuuminio

apdorojimo talpos dalį nuo viršutinės skiria perforuota pertvara, kuri naudojama bioanglies užpildo atskyrimui nuo ramnolipidinės medžiagos tirpalo bei modifikuotos bioanglies išėmimui, pasibaigus modifikacijos procesui. Flanšinis sujungimas su tarpine skirtas perforuotos pertvaros išėmimui, prieš pašalinant modifikuotą bioanglį. Maišyklė, susidedanti iš elektrinio variklio, veleno bei strypelių formos menčių, atlieka bioanglies užpildo maišymo funkciją ir dėl to yra skatinami tirpalo garų mainai su vidine bioanglies struktūra. Maišyklės nenutrūkstantį darbą reguliuoja automatinis valdymo blokas. Pro viršutinėje talpos dalyje esančią bioanglies padavimo angą patenka 2–4 mm frakcijos bioanglies užpildas, kuris yra veikiamas ramnolipidinės medžiagos tirpalo garais 2,5–3 val. Tirpalo garų poveikio metu slėgis talpoje sumažinamas nuo 99 900 Pa iki 1333 Pa dėl bioanglies dalelių pseudosluoksnio sukūrimo.

BRĖŽINIŲ PAVEIKSLŲ APRAŠYMAS

1 pav. pateiktas bioanglies modifikavimo ramnolipidinės medžiagos tirpalo garais ir vakuumu įrenginio schematinis vaizdas išilginiame pjūvyje.

IŠSAMUS IŠRADIMO APRAŠYMAS

Bioanglies hidrofiliškumo didinimo įrenginį sudaro ramnolipidinės medžiagos tirpalo talpa 1, užpildyta ramnolipidinės medžiagos tirpalu 2 per tirpalo užpildymo angą 3, sklendė 4, sujungianti žarnele 5 ramnolipidinės medžiagos tirpalo talpą 1 su bioanglies vakuuminio apdorojimo talpa 6, kaitinimo elementas 7, vakuuminio apdorojimo talpos 6 apatinė dalis 8, užpildyta ramnolipidinės medžiagos tirpalu 9, temperatūros daviklis 10, automatinis valdymo blokas 11, flanšinis sujungimas su tarpine 12, perforuota pertvara 13, viršutinė vakuuminio apdorojimo talpos 6 dalis 14, elektros variklis 15, velenas 16, maišymo mentės 17, bioanglies padavimo anga 18, antgalis 19, sujungiantis vakuuminio apdorojimo talpą 6 per sklendę 20 su vakuumine pompa 21, skirta sukurti vakuumą viršutinėje vakuuminio apdorojimo talpos 6 dalyje 14, užpildytoje ramnolipidinės medžiagos tirpalo 2 garais 23 ir bioanglies dalelėmis 22, ir bioanglies 22 dalelių kapiliaruose.

ĮRENGINIO VEIKIMO PRINCIPAS

Talpa 1 yra užpildyta ramnolipidinės medžiagos tirpalu 2, paduotu per angą 3. Atidarius sklendę 4, ramnolipidinės medžiagos tirpalas 2 per žarnelę 5 iš talpos 1 patenka į vakuuminio apdorojimo talpos 6 apatinę dalį 8. Kaitinimo elementu 7, įrengtu vakuuminio apdorojimo talpos 6 apatinėje dalyje 8, į ją patekęs ramnolipidinės medžiagos tirpalas 9 pakaitinamas iki virimo temperatūros tam, kad būtų gautas maksimaliai (iki 100 %) garais prisotintas oras. Pasiekus garų temperatūrą 100–105 °C, kuri yra pamatuojama temperatūros davikliu 10, sujungtu su automatinio valdymo bloku 11, kaitinimo elementas 7 automatiškai išjungiamas. Kuomet garų temperatūra krenta žemiau 100 °C, automatinis valdymo blokas 11 įjungia pakartotinį ramnolipidinės medžiagos tirpalo 9 pakaitinimą. Automatinis valdymo blokas 11 taip pat reguliuoja nenutrūkstamą maišyklės, susidedančios iš elektros variklio 15, veleno 16 ir strypelių formos menčių 17, darbą. Vykstant bioanglies 22 modifikacijos procesui, kondensuoti junginiai išlaisvinami iš vidinės ir išorinės bioanglies struktūros ir todėl skatinami ramnolipidinės medžiagos tirpalo mainai su vidine bioanglies 22 struktūra. Perforuota pertvara 13 su flanšiniu sujungimu bei tarpine 12 yra skirti tam, kad būtų galima išvengti bioanglies 22 dalelių patekimo į ramnolipidinės medžiagos tirpalą 9, o pasibaigus modifikacijos procesui, – kad būtų galima pašalinti modifikuotą bioanglį 22. Perforuota pertvara 13 taip pat prisideda prie tolygesnio garų 23 viršutinėje vakuuminio apdorojimo talpos 6 dalyje 14 pasiskirstymo bioanglyje 22. 1 kg bioanglies 22, kurios frakcija yra 2–4 mm, per angą 18 paduodama į viršutinę vakuuminio apdorojimo talpos 6 dalį 14. Bioanglis yra veikiamas ramnolipidinės medžiagos tirpalo garais 23 2,5–3 val. Yra įrodyta, kad bioanglis 22, prisotinta tirpalo garais 23, praėjus 7 dienoms praranda savo pradinį hidrofobiškumą. Tai siejama su erdvės tarp porų užpildymu ir porų paviršiaus oksidacija. Kuomet bioanglis 22 prisotinama ramnolipidinės medžiagos tirpalo garais 23, viršutinėje vakuuminio apdorojimo talpos 6 dalyje 14 sukuriamas 99 990 Pa – 1333 Pa dydžio vakuumas, naudojant vakuuminę pompą 21, kad bioanglies dalelės 22 pakibtų ramnolipidinės medžiagos tirpalo garuose 23. Tai labai pagerina kontaktą tarp bioanglies dalelių 22 ir garų 23. Kai įrenginio sklendė 20 yra atidaryta, veikiant vakuuminei pompai 21 slėgis talpoje sumažinamas nuo 99 990 Pa iki 1333 Pa. Bioanglis laikoma vakuume iki 2,5–3 val. Vakuumas pagreitina skysčių infiltraciją į ir eksfiltraciją iš bioanglies porų. Dėl bioanglies dalelių pakibimo efekto, pagerėja bioanglies kapiliarų prapūtimas ir išvalymas. Skysčio užpildymo lygis

apatinėje vakuuminio apdorojimo talpos 6 dalyje 8 siekia 20 % vakuuminio apdorojimo talpos 6 tūrio, o bioanglies lygis viršutinėje vakuuminio apdorojimo talpos 6 dalyje 14 siekia 60 % vakuuminio apdorojimo talpos 6 tūrio.

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Įrenginys bioanglies hidrofiliškumo didinimui, turintis vakuuminę talpą, kurioje yra bioanglies maišymo velenas su elektros varikliu, bioanglies padavimo angą, tirpalo padavimo angą ir vakuuminę pompą, besiskiriantis tuo, kad turi:

- ramnolipidinės medžiagos tirpalo (2) talpą (1) su tirpalo padavimo anga (3) ir sklende (4), reguliuojančia tirpalo (2) patekimą į bioanglies vakuuminio apdorojimo talpos (6) apatinę dalį (8),

- kaitinimo elementą (7), įrengtą vakuuminio apdorojimo talpos (6) apatinėje dalyje (8), skirtą ramnolipidinės medžiagos tirpalo (9) pakaitinimui iki garų būvio,

- perforuotą pertvarą (13), atskiriančią vakuuminio apdorojimo talpos (6) viršutinę dalį (14), užpildytą bioanglimi (22), nuo vakuuminio apdorojimo talpos (6) apatinės dalies (8), užpildytos ramnolipidinės medžiagos tirpalu (9), ir skirtą ramnolipidinės medžiagos tirpalo garų (23) praleidimui į vakuuminio apdorojimo talpos 6 viršutinę dalį (14),

- vakuuminę pompą (21), sujungtą per sklendę (20) su bioanglies vakuuminio apdorojimo talpos (6) viršutine dalimi (14), skirtą vakuumo joje ir pseudosluoksniu bioanglyje sukūrimui.

2. Įrenginys pagal 1 punktą, besiskiriantis tuo, kad bioanglies vakuuminio apdorojimo talpos (6) apatinė dalis (8) yra užpildyta ramnolipidinės medžiagos tirpalu (9) iki 60 % jos tūrio.

3. Įrenginys pagal 1 punktą, besiskiriantis tuo, kad bioanglies vakuuminio apdorojimo talpos (6) viršutinė dalis (14) yra užpildyta bioanglimi (22) iki 60 % jos tūrio.

4. Įrenginys pagal 3 punktą, besiskiriantis tuo, kad bioanglies (22) frakcija yra 2–4 mm.

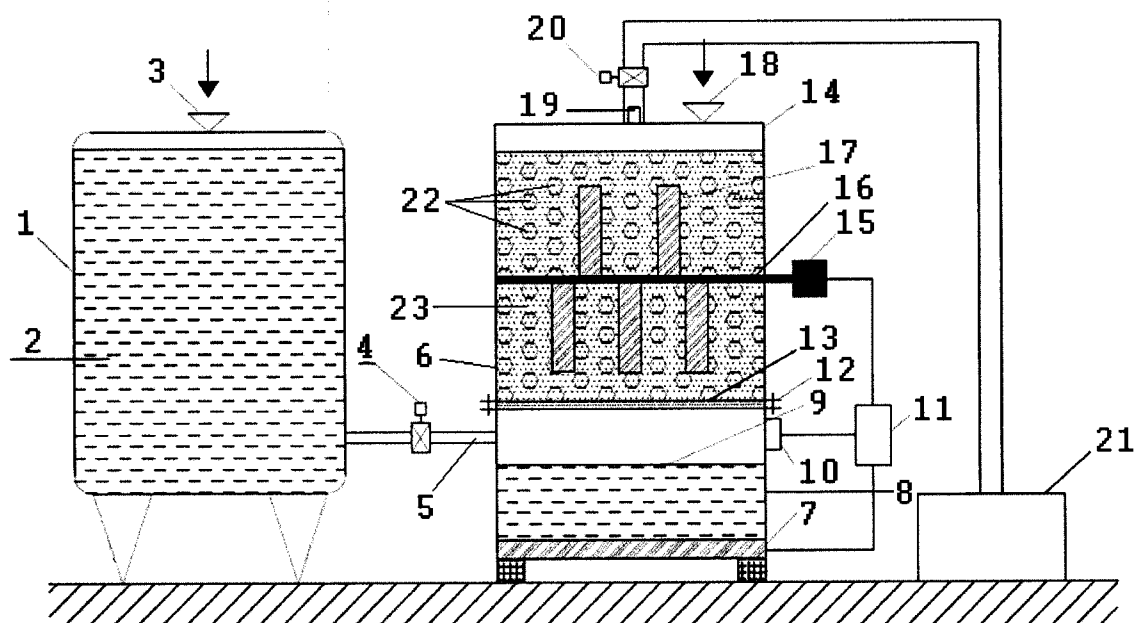
5. Bioanglies hidrofiliškumo didinimo būdas, apimantis bioanglies apdorojimą ramnolipidinės medžiagos tirpalu, maišant bioanglį vakuumo sąlygomis,

besiskiriantis tuo, kad bioanglies (22) hidrofiliškumo didinimui naudoja ramnolipidinės medžiagos tirpalo (9) garus (23), įkaitintus kaitinimo elementu (7) iki 100–105 °C, esant 99 990 Pa – 1333 Pa dydžio vakuumui, sukurtam vakuumine pompa (21) bioanglies (22) apdorojimo talpoje (14).

6. Bioanglies hidrofiliškumo didinimo būdas pagal 5 punktą, besiskiriantis tuo, kad ramnolipidinės medžiagos tirpalo koncentracija vandens tirpale yra 30–40 mg/l.

7. Bioanglies hidrofiliškumo didinimo būdas pagal 5 punktą, besiskiriantis tuo, kad maišo bioanglį (22) ramnolipidinės medžiagos tirpalo garuose (23) maišykle (16) nuo 2,5 iki 3,0 val.

8. Bioanglies hidrofiliškumo didinimo būdas pagal 5 punktą, besiskiriantis tuo, kad kaitinimo elemento (7) ir maišyklės (16) darbą reguliuoja temperatūros daviklis (10) per automatinį valdymo bloką (11).



1 pav.