

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева»**

На правах рукописи



Мин Тху

**Переработка на активные угли оболочек косточек сливы - отходов
пищевых производств**

05.17.01 Технология неорганических веществ

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, профессор
Клушин Виталий Николаевич

Москва – 2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	6
1. Аналитический обзор.....	13
1.1. Общая характеристика активных углей.....	13
1.1.1. Понятие активных углей.....	13
1.1.2. Практическое значение.....	14
1.1.3. Сырьевые источники производства.....	15
1.1.4. Принципы активирования.....	16
1.1.5. Разновидности и классификация.....	17
1.1.6. Пористая структура.....	18
1.1.7. Приемы промышленного производства.....	20
1.2. Природоохранные проблемы республики Союз Мьянма.....	21
1.2.1. Актуальные задачи в области защиты биосферы.....	21
1.2.2. Выращивание сливы и проблемы, связанные с переработкой ее плодов.....	22
1.3. Получение и применение углеродных адсорбентов на базе отходов растительного сырья.....	26
1.3.1. Потенциал растительных отходов как сырья для производства углеродных адсорбентов.....	26
1.3.2. Переработка отходов растительного сырья на углеродные адсорбенты.....	28
1.3.3. Особенности получения углеродных адсорбентов из уплотненного (в том числе косточкового) сырья.....	31
1.4. Инженерные основы использования углеродных адсорбентов для решения природоохранных задач.....	41
1.4.1. Способы реализации и аппаратурное оформление процессов углеадсорбционной обработки газовых и жидких сред.....	42
1.4.2. Основные кинетические, динамические и равновесные закономерности контакта фаз при адсорбции.....	42

1.4.3. Приемы регенерации насыщенных и реактивации отработанных адсорбентов.....	43
1.5. Выводы.....	45
1.6. Задачи исследования.....	46
2. Объекты и методы исследования.....	47
2.1. Сырье	47
2.2. Объекты угледсорбционной обработки.....	51
2.2.1. Сточные воды АО «Москокс».....	51
2.2.2. Модельные жидкофазные системы.....	52
2.2.2.1. Растворы ионов тяжелых металлов	52
2.2.2.2. Определение сухого и прокаленного остатков.....	52
2.2.2.3. Водные растворы фенола	53
2.2.2.4. Система «вода – пленка дизельного топлива».....	53
2.2.3. Модельные паровоздушные смеси углеводородов.....	53
2.3. Экспериментальные установки и методики.....	54
2.3.1. Установка карбонизации сырья.....	54
2.3.2. Установка активации карбонизата водяным паром.....	55
2.3.3. Установка изучения кинетики и равновесия в системе «паровоздушная смесь – активный уголь».....	57
2.3.4. Термографические исследования.....	58
2.4. Аналитические средства и методики.....	59
3 Экспериментальные результаты и их обсуждение.....	60
3.1. Термографическое исследование сырья и полученного из него карбонизата.....	60
3.2. Изучение условий пиролиза фрагментов скорлупы косточек сливы...63	
3.3. Изучение условий активации водяным паром карбонизата скорлупы косточек сливы.....	74
3.4. Исследование поглощительных свойств и пористой структуры полученных углеродных адсорбентов.....	89
3.4.1. Определение ионообменной способности.....	89

3.4.2. Определение способности к выщелачиванию.....	90
3.4.3. Оценка параметров пористой структуры полученных углеродных адсорбентов методом низкотемпературной адсорбции азота.....	91
3.5. Побочные продукты операций пиролиза и активации.....	94
3.5.1. Конденсат пиролиза.....	94
3.5.2. Конденсат процесса активации.....	96
3.5.3. Газы пиролиза.....	97
3.5.4. Газы активации.....	98
3.6. Оценка эффективности активного угля в решении прикладных задач.....	99
3.6.1. Исследование кинетики и равновесия адсорбции паров летучих органических растворителей.....	100
3.6.2. Очистка воды от фенола.....	105
3.6.3. Очистка стока АО «Москокс»	106
3.6.4. Фиксация плавающих пленочных нефтепродуктов.....	109
3.7. Оценка целесообразности химической активации скорлупы косточек сливы.....	114
4. К гипотетической реализации разработанной технологии.....	117
4.1. Принципиальная аппаратурно-технологическая схема утилизации скорлупы косточек сливы при производстве активных углей.....	117
4.2. Описание существа предлагаемой технологии.....	118
4.3. Ориентировочное технико-экономическое обоснование рассматриваемой технологии	119
4.3.1. Общие сведения и предпосылки, используемые для выполнения расчетов.....	120
4.3.2. Оценка других показателей.....	121
4.3.3. Итоги технико-экономической оценки производства 100 т в год активного угля из скорлупы косточек сливы.....	125
ВЫВОДЫ.....	127

Список литературы.....129

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность предмета исследования. Республика Союз Мьянма является страной с преобладанием в экономике аграрного сектора. Выращивание, сбор и переработку урожая возделываемых культур сопровождает образование крупнотоннажных отходов, в большинстве своем не имеющих эффективного применения, обуславливающих ансамбль проблем экономического и природоохранного плана и требующих в этой связи изыскания путей их рационального использования в интересах национальной экономики.

Кроме того, деятельность реализуемых в стране многочисленных предприятий сопряжена со сбросами и выбросами, не имеющими должной очистки. Таковую очистку возможно обеспечить применением активных углей, однако их собственные производства в стране практически отсутствуют, а стоимость таких адсорбентов на мировом рынке высока.

Наряду с этим одной из плодовых культур, повсеместно выращиваемых в стране, является слива. При консервировании, приготовлении разнообразных напитков и ряда других пищевых продуктов с использованием плодов сливы образуются значительные массы (более 5000 т/год) практически не утилизируемых отходов в виде косточек этих плодов, а имеющиеся литературные источники указывают на возможность переработки подобных отходов с получением, в частности, достаточно качественных адсорбентов - активных углей.

Таким образом, изложенные обстоятельства определяют актуальность и целесообразность организации и выполнения оценки эффективности использования указанных национальных отходов в качестве сырья для получения активных углей.

Состояние освоенности предмета исследования. Сведения о возможности получения активных углей весьма высокого качества на базе подобного названному выше косточкового сырья и ряда других видов уплотненных растительных материалов и, в частности, производственных отходов, достаточно широко освещены в проанализированных источниках научно-технической

информации. Они указывают на использование с данной целью различных приемов термической переработки этих материалов. Наряду с этим публикации относительно целесообразности и эффективности использования указанных отходов пищевых производств Мьянмы для получения активных углей в доступной литературе автором не обнаружены, что свидетельствует о необходимости организации и выполнения исследований данной направленности. Причем наиболее рациональным для страны является их ориентация на использование достаточно простой и в связи с этим доступной к реализации в ее условиях технологии пиролиза (термолиза) названных отходов и активации его науглероженных продуктов водяным паром.

Цель исследования – установление рациональности использования крупнотоннажных отходов Мьянмы в виде скорлупы косточек сливы в качестве сырья для получения активных углей для решения задач очистки и обезвреживания производственных выбросов и сбросов национальных предприятий.

Задачи исследования. Достижение названной цели связано с необходимостью решения следующих задач:

- термографического исследования отходов скорлупы косточек сливы и полученного из них карбонизата с выявлением особенностей их деструкции и диапазона термического воздействия на них при пиролизе и активации;
- установление оптимальных условий пиролитической переработки отходов и активации полученного карбонизата водяным паром;
- экспериментальная оценка технических характеристик, пористой структуры, поглотительной способности и выхода целевых продуктов стадий пиролиза и активации, состава и свойств их побочных продуктов;
- выявление эффективности использования полученных адсорбентов в решении задач очистки и обезвреживания производственных выбросов с установлением;
- оценка рациональности приемов химической активации отходов скорлупы косточек сливы для получения активированных углей;

- выполнение ориентировочной оценки себестоимости производства активного угля на базе использованных отходов.

Научная новизна. В работе впервые применительно к отходам пищевых производств Мьянмы в виде скорлупы косточек сливы:

- путем термографического анализа сырья и полученного из него карбонизата, выполненного в защитной и окислительной атмосферах, обоснованы границы целесообразного температурного воздействия на эти материалы при пиролизе (500-700 °С) и активации водяным паром (750-900 °С);
- установлены выраженные в виде математических зависимостей закономерности влияния технологических параметров (интенсивности нагревания v , предельной температуры t и длительности изотермической выдержки τ мин) стадий пиролиза сырья и активации карбонизата водяным паром на выход, пористую структуру и поглотительную способность целевых продуктов, анализом совокупности которых обоснованы рациональные условия реализации ключевых стадий разработанной технологии (числитель – пиролиз, знаменатель – активация): 15/15 °С/мин, 600/850 °С и 10/60 мин соответственно;
- изучением адсорбции активным углем паров *n*-бутанола, как представителя широкого ряда летучих органических растворителей (ЛОР), из смесей с воздухом при комнатной температуре установлены зависимости и получены уравнения, характеризующие кинетику и равновесие этого процесса, обеспечивающего при 70-минутном контакте фаз максимальную поглотительную способность около 180 мг/г, что указывает на принципиальную целесообразность его использования в решении задач углеадсорбционной рекуперации ЛОР; на примере адсорбции паров бензола при термической (150 °С) регенерации насыщенных адсорбентов и их последующем охлаждении показана возможность реализации циклической технологии с практически одинаковым сокращением (~ 19 мг/г) емкости поглотителя от цикла к циклу;
- обнаружены способность полученного активного угля к глубокой (до требований санитарных нормативов) очистке от органических загрязняющих веществ многокомпонентных производственных сточных вод (на примере

коксохимического стока АО «Москокс») и особенность кинетики этого процесса, реализуемого в реакторе с мешалкой (необходимость прерывания контакта фаз через 20 мин взаимодействия), гипотетически обусловленная явлением вытеснительной адсорбции;

- выявлена повышенная эффективность активированных углей на основе скорлупы косточек сливы при извлечении из воды фенола низких концентраций.

Практическая значимость. В работе впервые для названных отходов национальных производств:

- обоснованы принципиальная возможность и целесообразность их использования для получения активных углей и разработаны основы технологии их производства путем пиролиза сырья и активации полученного карбонизата водяным паром; оценены показатели состава и технических характеристик сырья, целевых (числитель для пиролиза, знаменатель для активации) продуктов этих операций (суммарной объем пор V_{Σ} 0,68/0,92 см³/г, объемы сорбирующих пор V_s по парам воды, тетрахлорида углерода и бензола – 0,10/0,19, 0,06/0,34 и 0,18/0,37 см³/г соответственно, величины поглощения йода и красителя метиленового голубого, составляющие 77,2/86,7 % и 3,5/152 мг/г соответственно, прочность при истирании (по МИС) – 98/90 %, у сырья близкая 99,98 %, выход к сырью 30,0/23,8 %, к карбонизату 75 %, насыпная плотность ~0,30/0,24 кг/дм³ для зерен фракции 3-5 мм, для сырья 0,59 кг/дм³, влагосодержание около 1,9/1,7 %, у сырья ~7 %, зольность ~2,7/3,5 % ~1 % у сырья) и побочных продуктов указанных стадий, сведены их материальные балансы и обсуждены возможные направления использования и обезвреживания побочных продуктов;
- с привлечением метода низкотемпературной адсорбции-десорбции азота уточнены параметры пористой структуры целевых продуктов обеих стадий, установлен характер ее эволюции при переходе от карбонизата к активному углю, представлены изотермы адсорбции, свойственные адсорбентам первого структурного типа по классификации Брунауэра С., Деминга Л., Деминга У., Теллера Э., характеризующего преимущественно микропористые твердые тела;

ансамблем осуществленных сопоставительных прикладных исследований коммерческих активных углей на базе древесного сырья и полученных поглотителей выявлены особенности и обоснована эффективность использования последних при очистке и обезвреживании ряда сред, включая производственные выбросы и сбросы;

- выявлена нерациональность использования химической активации с использованием для переработки сырья на углеродные адсорбенты карбонатов натрия и калия, серной и фосфорной кислот, гидроксида натрия и хлорида цинка;
- выполнены расчеты ориентировочного технико-экономического обоснования разработанной технологии с получением в периодическом режиме функционирования 100 т/год активного угля, свидетельствующие о целесообразности её реализации в условиях Мьянмы, её техническая оригинальность подтверждена патентом РФ.

Концепция и методология исследования сопряжены со стоящей в Мьянме задачей изыскания и разработки эффективных направлений использования отходов ее сельскохозяйственного сектора, результатами выполненного аналитического обзора и сформулированными в нем задачами. Для исследований была отобрана представительная партия отходов на одном из функционирующих в столице страны производств пищевого профиля. Этапы термического воздействия на отходы и их производные изучены на пиролизических установках лабораторного уровня, оснащенных средствами обеспечения, управления и контроля соответствующих технологических параметров. Анализ сырья и продуктов его переработки выполнен с использованием дериватографии, сканирующей электронной микроскопии, низкотемпературной адсорбции азота, газовой хроматографии и традиционных методов оценки ряда их технических показателей, базирующихся на приемах гравиметрии (в том числе высокочувствительной с весами Мак-Бена) и объемного анализа. Результаты работы представлены и обсуждены на профильных конференциях, обобщены в виде ряда публикаций.

Положения, выносимые на защиту:

- результаты термографических исследований в атмосферах азота и ограниченного доступа воздуха образцов сырья и полученного из него карбонизата, свидетельствующие об областях целесообразного термического воздействия на них при пиролизе и активации водяным паром соответственно;
- выявленные и представленные математическими уравнениями зависимости структурно-адсорбционных характеристик и выхода целевых продуктов пиролиза сырья и активации его карбонизата водяным паром от величин параметров, управляющих этими стадиями, а также показатели химического состава и ряда технических свойств целевых и побочных продуктов;
- экспериментально обоснованные условия реализации ключевых термических стадий разработанной технологии, обеспечивающие рациональное сочетание выхода и качества их целевых продуктов;
- материальные балансы названных стадий;
- результаты сопоставительной оценки эффективности использования полученных углеродных адсорбентов в процессах очистки от органических примесей производственных выбросов и сбросов;
- ориентировочное технико-экономическое обоснование производства активных углей согласно разработанной технологии.

Характер достоверности результатов исследования. Точность и достоверность полученных экспериментальных результатов обеспечивается использованием аттестованных измерительных средств и известных апробированных методик, в большинстве соответствующих государственным стандартам, а также современных аналитических методов исследования: термографии, сканирующей электронной микроскопии, рентгенофлуоресцентного анализа и низкотемпературной адсорбции азота, выполненных в основном на оборудовании Центра коллективного пользования имени Д.И. Менделеева.

Апробация работы. Результаты диссертации представлены и обсуждены на Международных конференциях молодых ученых по химии и химической технологии 2017 и 2018 гг. (Москва), Международной конференции «Химическая

технология функциональных наноматериалов» 2017 г. (Москва), III Всероссийской научной конференции «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов» 2018 г. (Иваново-Плещ), II Международной научно-практической конференции «Безопасность жизнедеятельности: проблемы и решения – 2018» (Курган). Международном конгрессе по химии и химической технологии 2019 (Москва), Международных научно-практических конференциях «Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность» 2018 и 2019 гг. (Севастополь).

Публикации. Основные положения диссертации полностью отражены в 14 печатных работ, включая патент на изобретение, из них 4 статьи в рецензируемых изданиях, в том числе 1 статья в издании, индексируемом в международной базе данных Scopus.

Личный вклад автора. Автором выполнены поиск источников доступной научно-технической информации, положенной в основу аналитического обзора по теме работы, монтаж лабораторных экспериментальных установок и их оборудование средствами управления и контроля рабочих параметров, подготовка сырья к исследованиям, необходимый объем последних с анализом, обобщением и презентацией полученных результатов в трудах профилированных форумов и статьях в специализированных журналах.

1. Аналитический обзор

Тема и направление настоящей работы обуславливают необходимость рассмотрения понятия активных углей и связанной с ними информации, ориентированной на формулирование задач предстоящего исследования и его выполнение.

1.1. Общая характеристика активных углей

1.1.1. Понятие активных углей

Среди различных углеродных материалов, используемых в качестве адсорбентов (древесных углей, активных углей, некоторых видов ископаемых углей, коксов, полукоксов, пеков и им подобных веществ), активные угли представляют собой обычно содержащие более 95 мас. % (по данным [1] 87-97 мас. %) углерода высокопористые материалы с большой удельной поверхностью, разнообразной по виду пористой структурой и наличием поверхностных функциональных групп [2]. Сочетание разнообразных физических форм (зерна неправильной формы, таблетки, сферические и цилиндрические гранулы, порошки), хорошей химической и термической устойчивости, стабильности при хранении, гидрофобности, невысокой гравиметрической плотности и ряда других показателей этих уникальных адсорбентов определяет крайне широкую область их использования, включающую, в частности, обширный круг процессов, ориентированных на решение экологически значимых задач глубокой очистки производственных выбросов и сбросов [3-5].

Активные угли представляют собой разновидность микрокристаллического углерода. Ее основной структурный элемент - микрокристаллиты-графитоподобные агрегаты, содержащие кристаллические решетки графита в виде системы конденсированных ароматических колец. При этом свойственная графиту строгая трехмерная упорядоченность элементарных гексагональных

сетчатых слоев в активных углях нарушена, о чем свидетельствуют, в частности, непостоянство расстояния между этими слоями (0,34-0,37 нм) в отличие от графита, где оно составляет 0,3354 нм, и беспорядочное смещение названных слоев относительно друг друга. Такое беспорядочное слоистое строение называют турбостратным. В зависимости от условий получения активных углей длина их микрокристаллитов составляет 2,0-2,5 нм, высота – 1,0-1,3 нм. Аморфный углерод представляет собой другую составляющую активных углей [6, 7].

Активные угли - единственные промышленные поглотители, имеющие электронейтральную (неполярную) поверхность, определяющую их гидрофобность. Процессы поглощения ими влаги весьма длительны (равновесие устанавливается в течение нескольких месяцев), в связи с чем, влажность среды обычно слабо влияет на эффективность поглощения активными углями примесей из газовых или жидких объектов[8]. Необходимость соблюдения определенных предосторожностей при обращении с активными углями связана с их горючестью.

1.1.2. Практическое значение

В настоящее время трудно назвать область деятельности человека, в которой не используют активные угли. Их производство и применение постоянно возрастают. Уникальная способность к обеспечению глубокого извлечения примесей низких концентраций сравнительно малыми массами поглотителей определяет высокую конкурентоспособность адсорбции с использованием активных углей среди других приемов санитарной очистки. Особенно интенсивно увеличивается использование этих адсорбентов в процессах водоподготовки и очистки сточных вод.

Так, данные работы [9] свидетельствуют, что полученные из различных отходов сельскохозяйственного производства методом парогазовой активации гранулированные активные угли способны извлекать из водных растворов такие органические загрязнения, как бензол, толуол, метанол, ацетонитрил, ацетон, 1,4-

диоксан, а также катионы металлов (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+}) не менее эффективно, чем активные угли промышленного производства.

Незаменимы активные угли и в огромном числе химических технологий, в противогазовой технике, медицине и здравоохранении. В последние годы примерно 80 % объема потребления активных углей составляет обработка жидких сред и около 20 % – парогазовых потоков [2, 7, 10].

Согласно [11] в СССР максимальный объем производства активных углей пришелся на конец 1980-х гг. и составил 40 тыс. т/год. После 2000 г. их выпуск в России не превышал 7 тыс. т/год и только с 2016 г. начался заметный рост объемов производства.

По имеющимся данным [12] в 2017 году объем производства активного угля в России составил 10163,7 т, в 2018 году – 13471,9 т. При этом в 2018 году объем его импорта достиг 17643 т (42307 тыс. долларов США), а объем экспорта увеличился до 1198 т (3148 тыс. долларов США).

Наиболее значимыми производителями древесного угля и активных углей в России в настоящее время считают АО «Сорбент», ООО «Техносорб», АО «ЭНПО «Неорганика», ООО «ПЗС «Уралхимсорб», ПАО «Моломский ЛХЗ», ООО «ТПЗ» [12]. Среди крупнейших в мире производителей активных углей, производственные мощности которых находятся в разных странах, отмечают компании Calgon (Chemviron), Westvaco и ICI в США, Cabot (Norit) в Голландии, ряд компаний в Англии, Германии, Китае, Франции и Японии [5]. Мировое производство активных углей в настоящее время, вероятно, существенно превышает 2 млн. т/год [13].

1.1.3. Сырьевые источники

Традиционными исторически сложившимися сырьевыми источниками промышленного производства активных углей являются практически повсеместно доступные и сравнительно дешевые углеродсодержащие материалы в некарбонизированном состоянии (древесина, торф, скорлупа кокосовых орехов

и косточек некоторых фруктов) или в виде науглероженных материалов (ископаемые каменные, бурые и лигнитовые угли, коксы, полукокс, некоторые нефтехимические продукты) [11, 14]. Во многих источниках научно-технической информации имеются сведения о возможном использовании наряду с ними большого числа других углеродсодержащих природных и синтетических материалов, среди которых отмечают скорлупу различных видов орехов, фруктовые косточки, асфальт, карбиды металлов, сажу, отходы разного рода в виде мусора, осадков сточных вод, летучей золы, изношенных автотранспортных резиновые покрышек и других РТИ, изношенных изделий из ряда синтетических полимеров, смол и других материалов. [11, 14-23]. В промышленном производстве активного угля эти материалы пока не нашли применения.

1.1.4. Принципы активирования

Активирование сырьевых углеродсодержащих материалов состоит в их селективной термической обработке в заданных условиях, обеспечивающей формирование в их фрагментах трещин, щелей и пор различных форм и размеров с одновременным развитием внутренней поверхности, характеризуемой отнесенной к единице массы продукта удельной величиной $S_{уд}$, выражаемой в m^2 на 1 г. С этой целью используют парогазовые и химические способы активирования [8].

Сырьем для парогазового активирования обычно являются науглероженные (карбонизированные) природные материалы типа древесных углей, торфяных коксов, каменных углей, коксов, полученных из бурых углей, карбонизатов скорлупы косточек и орехов. На стадии карбонизации (пиролиза) собственно природных материалов формируются каркасы будущих активных углей – первичная пористость и прочность [6]. Способность к активированию (реактивность) названных науглероженных материалов существенно зависит от наличия в них летучих составляющих и пор [7].

Активирование газами обычно осуществляют воздухом (кислородом), водяным паром и/или диоксидом углерода. При использовании воздуха оно связано с опасностью трудно контролируемого внешнего обгара фрагментов (зерен) карбонизата, вследствие чего предпочитают применять водяной пар и диоксид углерода при температурах порядка 800–1000 °С [2, 7, 10].

При химическом активировании наиболее часто используют не карбонизированные сырьевые материалы типа опилок древесины, торфа и остатков переработки другого растительного сырья. Их обычно пропитывают растворами как правило различных неорганических веществ (кислот, щелочей и солей) или смешивают с их порошками и подвергают полученные композиты пиролизу, освобождая затем получаемые целевые продукты от избытка таких активирующих агентов путем их выщелачивания [2, 7, 8, 10].

1.1.5. Разновидности и классификация

Градацию активных углей, производимых в промышленных и лабораторных масштабах, осуществляют с использованием достаточно разнообразных принципов. В их число входят классификации этих адсорбентов по типу сырья, из которого они получены, способу его активации, назначению, маркам (названиям), приемам формования, форме и размерам частиц, характеру пористой структуры, гравиметрической плотности, прочности при истирании и раздавливании и по некоторым другим показателям [6, 7, 24-26]. Так, в частности, следуя распределению пор по размерам, активные угли разделяют на крупнопористые, тонкопористые и молекулярные сита, в соответствии с областью назначения различают угли-носители катализаторов и хемосорбентов, а также осветляющие, рекуперационные и газовые угли, согласно виду частиц выделяют дробленые угли с частицами неправильной формы, формованные, экструдированные, порошковые угли и угли в виде углеродных волокон и тканей [6, 26]. Общепринятая классификация активных углей, учитывающая все многообразие их различий, отсутствует. Следует отметить, что даже, по существу,

одинаковые (однотипные) представители этих адсорбентов, предлагаемые на мировом рынке различными поставщиками, имеют различные названия (обозначения). Номенклатура и некоторые характеристики активных углей российского производства отражены в каталоге [25]. Активные угли, представленные различными фирмами на мировом рынке этих адсорбентов, широко фигурируют на многочисленных сайтах интернета.

1.1.6. Пористая структура

С целью выбора активного угля для решения конкретной задачи обычно руководствуются совокупностью его технических показателей, в которой важнейшие представлены размерами и объемами пор наряду с особенностью (характером) их распределения по размерам.

В пористых материалах, к которым принадлежат и активные угли, различают поры различных видов, существо процессов поглощения (фиксации) молекул сорбируемых веществ, в которых не одинаково. Исходя из результатов многолетнего изучения разносторонних явлений, протекающих в активных углях, поры этих адсорбентов в соответствии с предложенными их моделями классифицируют согласно линейным размерам – полуширине «х» (для щелевидной модели пор) и радиусу «г» (для цилиндрической или сферической модели). Пory с полушириной $x < 0,6-0,7$ нм называют микропорами, таковые со значениями x в интервале $0,6-0,7 <x> 1,5-1,6$ нм - супермикропорами, поры с величинами x в пределах $1,5-1,6 <x> 100-200$ нм обозначают как мезопоры, а поры, у которых величины $x > 100-200$ нм, характеризуют как макропоры [6, 25].

Международным союзом чистой и прикладной химии (IUPAC) установлена несколько отличная от охарактеризованной классификация пор по размерам. Согласно [27], поры с диаметром менее 0,4 нм называют ультрамикропорами, с диаметром 0,4–2,0 нм - микропорами, а с диаметром 2–50 нм - мезопорами. Пory с диаметром, превосходящим 50 нм, называют макропорами.

В адсорбционном плане при значениях $S_{уд}$ 0,5-2 м²/г адсорбция в макропорах активных углей ничтожна, но значимость их наличия как транспортных каналов, обеспечивающих легкость транспорта поглощаемых молекул адсорбтивов при адсорбции и удаляемых молекул адсорбатов при десорбции, велика. Величины удельного объема макропор ($V_{ма}$) обычно находятся в пределах 0,2-0,8 см³/г.

Переходные поры при поглощении газов и паров с молекулами обычных размеров могут путем моно- и полимолекулярной адсорбции заполняться объемно, завершаясь капиллярной конденсацией таких веществ. Для большинства активных углей удельный объем мезопор ($V_{ме}$) составляет 0,02-0,10 см³/г, а значение $S_{уд}$ - порядка 20-70 м²/г. Наряду с этим осветляющие активные угли с большими степенями обгара, используемые для удаления из растворов крупных молекул красителей и для адсорбции паров высоких концентраций, могут иметь $V_{ме}$ до 0,7 см³/г и значения $S_{уд}$ от 200 до 450 м²/г [2, 5, 10].

При поглощении адсорбцией большого числа веществ с обычными размерами молекул наибольшее значение имеют микропоры. Соизмеримость их поперечников с размерами адсорбирующихся молекул исключает поглощение по механизму капиллярной конденсации [2]. Объем микропор ($V_{ми}$) активных углей обычно составляет 0,2-0,6 см³/г. Взаимное перекрытие действующих на небольшом расстоянии и обуславливающих межмолекулярное притяжение сил Ван-дер-Ваальса противоположных и смежных участков этих пор образует в их объеме высокий адсорбционный потенциал, существенно превосходящий таковой адсорбционного поля на поверхности макро- и мезопор или частиц непористой сажи. Именно вследствие этих обстоятельств поглощение названных веществ происходит, прежде всего, в микропорах активных углей, играющих определяющую роль в процессах физической адсорбции. Следует отметить, что доля поверхности микропор в активных углях может достигать 90 % всей их удельной поверхности [28].

Физическую адсорбцию характеризует обратимость: поглощенный целевой компонент может быть выделен в определенных условиях из активного угля в

виде неизмененного вещества. Однако во многих случаях поверхность активного угля может быть связана с адсорбируемым веществом за счет химического взаимодействия, то есть хемосорбции. При этом поглощенное вещество меняет свои химические свойства, вследствие чего хемосорбция необратима [6].

В состав активных углей обычно входит химически связанный кислород в виде поверхностных соединений кислого или основного характера, существенно влияющих на их адсорбционные свойства [6, 29].

1.1.7. Приемы промышленного производства

Активные угли в промышленных масштабах производят приемами физической и химической активации. При физической активации используемое сырье после необходимой подготовки (сушка, измельчение, рассев и т.п.) подвергают пиролизу, зауглероженные целевые продукты которого – карбонизаты обрабатывают при высоких температурах водяным паром, углекислым газом, воздухом или их смесями с получением активных углей различного качества. При химической активации сырье пропитывают растворами различных реагентов в заданном отношении, после чего соответствующие импрегнированные композиции подвергают термической переработке без доступа воздуха, а целевые продукты пиролиза отмывают кислотами и водой для удаления избытка активатора и получения после сушки активных углей заданных кондиций. Традиционное аппаратное оформление соответствующих технологий достаточно детально освещено в работах [2, 5, 30.].

Следует отметить, что и область аппаратного оснащения технологий производства активных углей не остается застойной. Так, например, компания «Гонконг Мега Пауэр» согласно [20, 31] предлагает для реализации такого производства на базе косточек фруктов, опилок или сельскохозяйственных отходов разработанную в Израиле автоматическую линию LU-AU-750.

На этой линии предусмотрено дробление скорлупы косточек фруктов с последующей классификацией с выделением ее фрагментов необходимой

фракции. Последнюю подвергают магнитной сепарации для отделения продуктов износа рабочих органов дробильного оборудования и направляют в сушильный агрегат, где горячим воздухом понижают влажность сырья с 40 до 4-5 %. Сухое сырье размещают сплошным слоем определенной толщины на специальных поддонах (противнях), которые загружают в печь карбонизации, где в заданных условиях осуществляют его пиролиз. По завершении этой операции противни извлекают из печи и освобождают от полученного частично спеченного карбонизата. Последний, как и сырье, дробят с выделением необходимой фракции, распределяют на противнях и обрабатывают в печи активации водяным паром в заданных условиях. По завершении активации специальным механизмом противни извлекают из печи и опорожняют. При спекании зерен полученного активного угля его также дробят, а продукты этой операции затаривают в бумажные мешки, зашивают и отправляют на склад.

На охарактеризованной линии можно реализовывать различные технологии производства активных углей в зависимости от их назначения и требований к качеству, обеспечивая производство до 2250 и 750 т/год древесного и активного угля соответственно. Приведен также ансамбль сведений об используемом оборудовании, условиях его монтажа, режиме работы, производительности, энерго- и водопотреблении, занимаемых площадях, необходимом обслуживающем персонале, расходных коэффициентах, стандартах продукции и ряде других особенностей, связанных с названной линией.

1.2. Природоохранные проблемы республики Союз Мьянма

1.2.1. Актуальные задачи в области защиты биосферы

Экономическая активность многочисленных предприятий и производств различного профиля в Мьянме сопряжена с образованием твердых отходов, практически не находящихся эффективного использования, а также сточных вод и газовых выбросов, содержащих загрязняющие вещества органической и

неорганической природы и без должной очистки удаляемых в соответствующие объекты биосферы, причиняя им существенный экологический ущерб.

Мировой опыт указывает на возможность эффективного обезвреживания таких сбросов и выбросов с обеспечением их глубокой очистки путем использования активных углей, производимых из различного углеродсодержащего сырья. Однако в республике Союз Мьянма решение подобных задач осложнено достаточно высокой стоимостью активных углей на мировом рынке и практическим отсутствием собственных производств этих адсорбентов. В стране в г. Зейявадди (район Таунггун) функционирует лишь компания «RectangleCo., Ltd», которая на своей небольшой фабрике производит на экспорт с использованием японской техники активный уголь главным образом из бамбука в количестве 20-30 т/год[32].

Охарактеризованная ситуация обуславливает необходимость организации и проведения исследований, направленных, прежде всего, на решение проблем производства на базе указанных отходов активных углей с целью их использования в интересах национальной экономики.

1.2.2. Выращивание сливы и проблемы, связанные с переработкой ее плодов

Лиственные фруктовые (плодовые) деревья культивируют в Мьянме в крупных масштабах с 30-х годов прошлого века. Среди них главными являются яблоня, груша (азиатская), слива (слива Дамсона, Мармелад зизифуса мавританского) и абрикос (японский). Наряду с этим в небольших масштабах в ряде областей страны выращивают также и некоторые другие лиственные плодовые культуры. Почва, рельеф и климатические условия холмистых регионов страны благоприятствуют выращиванию названных плодов, в связи с чем, именно их деревья в таких регионах наиболее распространены, причем занимаемые ими площади демонстрируют тенденцию к увеличению год от года. В таблице 1 отражена статистика урожайности (производства) слив в Мьянме в конце прошлого века [33].

Таблица 1 – Состояние производства сливы в различных штатах Мьянмы в 1996-97 гг.

Штат/ подразделение	Культивируемая площадь, га	Урожайная площадь, га	Урожай, т/га	Общая продукция, т
Kachin State	10,1	10,1	3,23	32,62
Chin State	91,5	90,3	0,81	73,14
Mandalay	267,2	234,8	0,89	208,97
Shan State	608,5	597,6	0,82	490,03
Всего	977,3	932,8	-	804,76

Сливу, как и японский абрикос, обычно используют для консервирования, в виде обезвоженных и соленых продуктов, а не для рынка свежих фруктов, хотя и продают при необходимости (в целях предотвращения потерь урожая) на местном уровне для приготовления населением различных закусок и соков [34].

Большинство их выращиваемых сортов являются местными и несколько уступают по качеству существующим мировым стандартам. Деревья размножают семенами плодов, собранных без отбора с собственных деревьев производителей. Ни к одной из этих культур не применяют методы вегетативного размножения. Площади под японскими абрикосами и сливами ежегодно увеличиваются из-за растущего спроса на консервацию. Холмистые районы, расположенные на высотах около 1000 м, по-видимому, наиболее подходят для выращивания этих двух фруктов в Мьянме.

Большинство тропических фруктов в Мьянме хорошо культивируются в разных районах страны. По этой причине многие виды фруктов доступны круглый год. В то же время отрасль садоводства Мьянмы все еще находится в неудовлетворительном состоянии, хотя отечественные производители фруктов способны удовлетворить все местные потребности и обладают существенным потенциалом для экспорта. Манго, арбузы, мускусные дыни и сливы являются основными товарами для экспорта в Китай и Сингапур. В таблице 2 охарактеризовано развитие общего производства семи основных разновидностей фруктов в Мьянме (в тыс. тонн) в 2008-2013 гг.

Таблица 2 – Урожайность основных фруктов в Мьянме

Фрукт	Годы					
	2008	2009	2010	2011	2012	2013
Манго	180	230	260	265	319	358
Арбуз	130	200	210	260	390	400
Слива	13	15	17	18	17	23
Помело	0,24	0,22	0,25	0,35	0,45	0,60
Авокадо	0,12	0,15	0,25	0,25	1,20	1,50
Гуава	25	25	25	25	25	30
Банан	50	51	51	115	192	84,7

Площадь посевов под эти фрукты в 2013 г составила (в га) 93890 для манго, 178500 для арбуза, 21658 для сливы, 6696 для помело, 3000 для авокадо, 1500 для гуавы и 7800 для бананов. Долю площадей возделывания сливы среди общей площади культивирования названных фруктов иллюстрируют данные рисунка 1 [34].

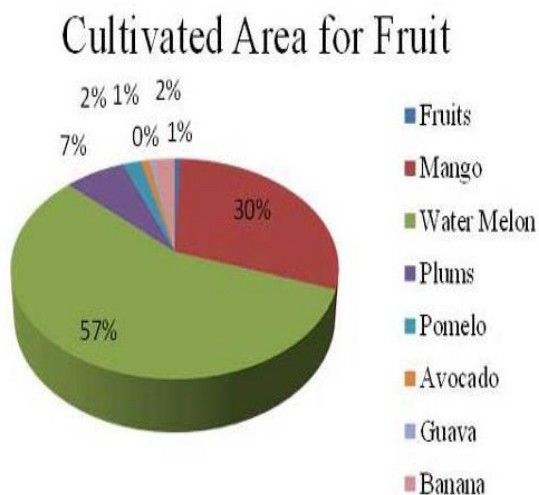


Рисунок 1 – Сравнительные площади возделывания основных фруктов в Мьянме

Данные по экспорту свежих фруктов из Мьянмы в Китай иллюстрирует таблица 3.

Таблица 3 – Масштабы экспорта в Китай (в тыс. тонн) фруктовой продукции Мьянмы

Фрукт	Годы					
	2008	2009	2010	2011	2012	2013
Манго	16,704	21,761	44,361	34,276	39,914	38,750
Арбуз	118,189	150,211	152,468	178,172	248,615	240,800
Слива	3,001	2,361	4,152	5,585	3,047	6,620
Помело	-	-	-	-	0,058	0,061
Авокадо	-	0,037	0,913	0,073	0,056	0,490
Гуава	-	-	-	-	-	-
Банан	0,471	0,145	0,094	51,425	26,934	4,700

Характерной особенностью выращиваемых в Мьянме сортов сливы является весьма похожая на косточки российской вишни шаровая форма их косточек размером 5-7 мм в отличие от продолговатых эллипсовидных и значительно больших по размерам косточек разновидностей этой культуры, произрастающих в России.

Ориентируясь на охарактеризованные данные 2013 года и результаты собственных определений, согласно которым доля косточек в 1 кг слив составляет 240 г, можно ориентировочно оценить массу отходов, представленную цельными косточками сливы, как $23000 \cdot 0,24 = 5520$ т. При допущении примерного равенства масс ядер косточек и их оболочек ежегодное образование последних может быть оценено в 2760 тонн, что представляет собой серьезный сырьевой источник для производства активных углей, в настоящее время являющимся обременительным отходом, не находящим эффективного использования.

Следует отметить, что ядра косточек слив широко используют для приготовления различных настоек, ароматных алкогольных напитков и наливок (например, итальянского ликера Amaretto на спиртовой основе с добавлением сахара и пряностей), вводят в смеси различных специй и добавляют в составы косметических средств. Они богаты разными кислотами и вытяжки из них весьма

положительно и разносторонне действуют на кожу и волосы, если их добавлять в состав средств по уходу. При массаже масло из ядер косточек слив полностью впитывается в кожу, смягчая и увлажняя ее. Жмых из ядер сливовых косточек устраняет шелушение и сухость кожи, способствуя удалению отмерших клеток и осветляя кожу. Измельченные ядра косточек с молоком в соотношении 1:10 дают антибактериальное средство, как нельзя лучше обеспечивающее борьбу с кожными высыпаниями и предотвращающее их повторные появления [35].

Аромат горького миндаля, свойственный нерафинированному маслу, раскрывает новые вкусовые качества пищи с его добавками. В кухнях многих стран мира (Италии, Франции, Японии и др.) с ним готовят множество блюд и разнообразной пищи, добавляя в тесто для хлеба и салаты, подавая с закусками и маринадами, используя для приготовления жареных продуктов. Употребление масла из ядер сливовых косточек оказывает целый ряд разносторонних положительных воздействий на человека [35].

1.3. Получение и применение углеродных адсорбентов на базе отходов растительного сырья

1.3.1. Потенциал растительных отходов как сырья для производства углеродных адсорбентов

Лесозаготовка и переработка древесины различных пород наряду с выращиванием и использованием множества растительных культур технической и пищевой ориентации сопряжены с образованием весьма значительных масс разнообразных твердых углеродсодержащих отходов. Многочисленные источники научно-технической информации свидетельствуют о возможности переработки значительного ансамбля разновидностей таких растительных отходов на эффективные во многих отношениях углеродные адсорбенты.

Так, работа [36] представляет собой весьма обстоятельный обзор по получению активированных углей из сельскохозяйственных отходов. В ней на основании анализа большого числа специализированных публикаций охарактеризованы физические свойства сельскохозяйственных отходов, обсуждены их вещественные составы (содержание целлюлозы, гемицеллюлоз и лигнина), рассмотрено влияние на них температур карбонизации и активации, времени термического воздействия, различных активаторов и коэффициентов пропитки, сопоставлено их влияние на текстурные свойства целевых продуктов, такие как площадь поверхности и объем пор. Констатировано, что дешевые и возобновляемые сельскохозяйственные отходы могут быть эффективно преобразованы в сравнительно дорогостоящую продукцию – пористые углеродные адсорбенты. Подчеркнуто, что тип и структура исходного материала (прекурсора) играют первостепенную роль в влиянии на качество, характеристики и свойства получаемого активированного угля. Указано, что выбор сырья для этого производства в основном зависит от его цены, чистоты, потенциальной пригодности и стабильности поставок, причем любой недорогой материал с высоким содержанием углерода и низким содержанием неорганических веществ может быть использован в качестве принципиально пригодного сырья для этой цели. Среди подобных материалов в качестве перспективных отмечены кукурузные початки, оболочки ядер фундука, оливковые косточки, жожоба (симмондсия), древесина и древесные опилки, скорлупа кокосового ореха, багассо, бамбук, рисовая шелуха, ил очистки стоков бумажных фабрик, жом сахарного тростника, кожура ряда плодов и многие другие сельскохозяйственные отходы.

Наряду с этим в обзоре указано, что некоторые из отмеченных активирующих реагентов ($ZnCl_2$, H_3PO_4 , H_2SO_4 , K_2S , KCN , HNO_3 , H_2O_2 , $KMnO_4$, $(NH_4)_2S_2O_8$, $NaOH$, KOH , K_2CO_3) могут растворять целлюлозные компоненты прекурсора и способствовать образованию поперечных связей, а сама химическая активация демонстрирует больше преимуществ по сравнению с парогазовой активацией. Она требует более низких температур, обеспечивает более высокий

выход целевого продукта, имеющего более развитую удельную поверхность с хорошо развитой микропористостью и включает лишь одну ключевую стадию по сравнению с физической активацией. Однако химической активации свойственны и некоторые недостатки, такие как необходимость промывки продукта для удаления примесей активирующих агентов, а также коррозионные свойства ряда из них.

Особо подчеркнута, что для активации лигноцеллюлозных материалов обычно используют $ZnCl_2$ и H_3PO_4 , причем H_3PO_4 более предпочтительна из-за неблагоприятного воздействия $ZnCl_2$ на окружающую среду и невозможности применения в пищевой и фармацевтической промышленности активных углей, полученных с его использованием.

Обзор завершен перечислением ряда сфер применения активных углей и выводами, констатирующими возможность получения из сельскохозяйственных отходов относительно недорогих активных углей с большой площадью поверхности, высокой микропористостью и селективностью, способных эффективно конкурировать с коммерчески производимыми адсорбентами во многих областях применения. Указано на необходимость доказательства ценности таких продуктов путем детальных исследований их производства, оптимизации и применения.

1.3.2. Переработка отходов растительного сырья на углеродные адсорбенты

Многие российские и зарубежные источники научно-технической информации констатируют высокую стоимость активных углей промышленного производства на мировом рынке и необходимость изучения в этой связи целесообразности и эффективности применения с целью получения таких адсорбентов разнообразных углеродсодержащих материалов, являющихся часто не находящими полезного использования отходами многочисленных производств. Особенно широка номенклатура таких отходов в сфере переработки сельскохозяйственной продукции.

В частности, в работе [37] охарактеризован и использован для удаления ионов Cr (VI) из водных растворов при различных условиях pH раствора, времени контакта, начальной концентрации, дозы угля и температуры дешевый активированный уголь, полученный из опилок древесины зизифусового мармелада химической активацией фосфорной кислотой. Уголь характеризует значительная микропористость с большей площадью поверхности ВЕТ и меньшей площадью поверхности ВЖН. Установлено, что адсорбция ионов Cr (VI) сильно зависит от величины pH раствора, возрастая с ее уменьшением и увеличением температуры, начальной концентрации и времени контакта фаз до установления равновесия. Максимальная адсорбция Cr (VI) наблюдалась в диапазоне pH 2–4. Скорость адсорбции наиболее интенсивна в первые 60 минут контакта фаз, затем прогрессивно замедляется вплоть до достижения равновесного состояния к 300 минутам.

Модель изотермы Ленгмюра и кинетические уравнения псевдо - второго порядка более всего подходит для описания экспериментальных данных. Выполненное термодинамическое исследование выявило целесообразность, спонтанность и эндотермический характер процесса адсорбции. Использованный активный уголь регенерировали путем обработки раствором HCl. Адсорбционно-десорбционное исследование показало, что отработанный регенерированный уголь может быть успешно повторно использован с названной целью. Результаты сравнения с другими адсорбентами показали, что активный уголь, полученный из названных опилок, является экологически чистым, эффективным и перспективным, особенно учитывая оптимальный pH 4, который ближе к pH природных и сточных вод, адсорбентом для удаления ионов Cr (VI) из водных растворов.

В исследовании [38] изучен вклад гемицеллюлозы, целлюлозы или гниавмассу и пористые свойства карбонизатов и активных углей, получаемых из различных лигноцеллюлозных материалов. С использованием экспериментальных результатов, полученных для каждого из трех компонентов по отдельности, проведен прогнозный расчет для оценки выходов карбонизации и активации и их

соответствующих вкладов в карбонизаты и активные угли в пересчете на массовую долю. Полученные в виде соответствующих уравнений результаты показали, что лигнин может рассматриваться как основной вклад всех карбонизатов и активных углей. Кроме того, эволюция среднего размера пор по отношению к удельному объему пор показала, что каждый компонент вносит свой вклад в пористость угля-сырца и активного угля независимо от его массового вклада.

Свойства активных углей, полученных из опилок фисташковой древесины и фисташковой скорлупы, при извлечении из водных растворов ряда органических веществ изучены в работе [39]. Активация этих материалов выполнена физическим (паровым) и химическим (с использованием КОН) методами. Пористая структура и удельная поверхность полученных активных углей оценены с привлечением методов БЭТ и t -метода де Бура, основанных на использовании изотерм низкотемпературной адсорбции азота. Величина удельной поверхности по БЭТ этих высокопористых углей достигает 1009-1096 м²/г, а содержание мезопор находится в пределах 9-15 и 33-49% при паровой и химической активации соответственно. Авторами изучены кинетика и равновесие адсорбции названными углями дубильной кислоты, красителя метиленового синего, 4-хлорфенола и фенола из воды при 30 °С. Установлено, что по сравнению с КОН-активированными углями скорость адсорбции на внешней поверхности углей, активированных паром, значительно выше, а скорость внутренней диффузии значительно ниже. При этом модель внутренней диффузии наилучшим образом соответствует всем процессам адсорбции, а уравнение Фрейндлиха лучше подходит для описания всех изотерм адсорбции, чем уравнение Ленгмюра.

Автором работы [40] исследованы процессы пиролиза при 300-800 °С в токе СО₂ плотного сырья в виде отходов переработки урожаев риса (рисовой шелухи) и абрикосов (абрикосовых косточек) с получением углеродных материалов (карбонизатов), эффективных при удалении из воды плавающих и эмульгированных нефти и нефтепродуктов.

С использованием метода математического планирования эксперимента (регрессионной модели второго порядка) в работе [41] исследован процесс адсорбционного извлечения свинца (II) из водных растворов их обработкой углеродным адсорбентом, полученным из древесины тамаринда химической активацией с хлоридом цинка. Цель оптимизации заключалась в улучшении условий реализации процесса, реализуемого в периодическом режиме, а именно в минимизации дозы адсорбента и установлении максимально целесообразной исходной концентрации свинца (II).

Выполненными исследованиями установлено, что оптимальные значения дозы адсорбента, температуры, начальных величин концентрации свинца (II) и pH его раствора составляют 1,44 г/л, 50 °С, 49,23 мг/л и 4,07 соответственно. При этих показателях обеспечивается высокое (>99 %) извлечение свинца (II). Таким образом, охарактеризованный метод, как отмечают авторы, является одним из подходящих средств оптимизации условий реализации адсорбционного извлечения свинца из его водных растворов.

1.3.3. Особенности получения углеродных адсорбентов из уплотненного (в том числе косточкового) сырья

Значительные массы таких плотных растительных отходов, как скорлупа орехов (кокосового, грецкого, кедрового, лесного и др.), косточки плодов и фруктов (абрикоса, персика, сливы, винограда, маслин и т.п.), шелуха семян и костра растений характеризуют как прекрасное сырье для получения активных углей [14, 17, 20, 21, 26, 42-45].

Например, согласно [46] активный уголь, полученный из отходов производства кокосовых пуговиц (СВ), исследовали в качестве подходящего адсорбента для удаления ионов тяжелых металлов, таких как Pb(II), Hg(II) и Cu(II), из промышленных сточных вод, путем периодического процесса адсорбции. Этот адсорбент охарактеризован данными элементного анализа, инфракрасной спектроскопии с Фурье-преобразованием, рентгеновской

дифракции, сканирующей электронной микроскопии, термогравиметрии и дифференциального термического анализа, потенциометрического титрования и анализа удельной поверхности. В работе изучено влияние времени контакта фаз, рН раствора, дозы адсорбента и начальной концентрации названных ионов металлов на их сорбцию. Адсорбент показал хороший адсорбционный потенциал для Pb(II) и Cu(II) при рН 6,0 и для Hg (II) при рН 7,0. Экспериментальные кинетические данные лучше соответствовали уравнению псевдо-второго порядка, чем таковому псевдо- первого порядка, а модель изотермы Фрейндлиха оказалась более подходящей для представления экспериментальных результатов равновесия для всех трех металлов, чем модель Ленгмюра.

Активные угли, полученные активацией скорлупы кокосовых орехов с NaOH, охарактеризованы в работе [47]. Соотношения пропитки NaOH: уголь-сырец составляли 1:1 (АС-1), 2:1 (АС-2) и 3:1 (АС-3). Свойства полученных активных углей, включая удельную поверхность по БЭТ, объем пор, распределение пор по размерам и средний диаметр пор, охарактеризованы по изотермам низкотемпературной адсорбции азота соответствующими адсорбентами. Установлено, что все они являются по существу микропористыми с удельной поверхностью по БЭТ, составляющей 783, 1842 и 2825 м²/г для АС-1, АС-2 и АС-3 соответственно. Полученные изображения сканирующей электронной микроскопии свидетельствуют о высоком развитии пор, а данные метода Боема и спектры инфракрасной спектроскопии с Фурье-преобразованием указывают на наличие кислотных функциональных групп, что подтверждено методом дрейфа рН. Изучены кинетика адсорбции и адсорбционное равновесие при поглощении красителя метиленового синего активным углем АС-3. Исследования показали, что опытные кинетические зависимости следуют модели псевдо-второго порядка. Механизм адсорбционного процесса описан на основе модели внутренней диффузии. Экспериментальные данные по равновесию, сопоставленные с четырьмя изотермическими моделями (Ленгмюра, Фрейндлиха, Тота и Редлиха-Петерсона), позволили установить, что модель Ленгмюра лучше всего подходит для этой цели, показывая максимальную адсорбционную емкость

монослоя 916 мг/г. Активный уголь АС-3, имеющий высокую удельную поверхность, показал себя эффективным адсорбентом для удаления названного красителя из водных растворов.

Уголь-сырец, полученный из скорлупы кокосовых орехов, в работе [48] модифицирован хитозаном и/или окислителем (фосфорной кислотой) с целью разработки экономически эффективного композитного биосорбента и изучения с его использованием процесса биосорбции ионов тяжелых металлов из загрязненных ими промышленных сточных вод. Эффективность адсорбции оценена на примере извлечения ионов цинка (II) из сточных вод производства синтетических напитков. Изучено влияние на процесс таких рабочих параметров, как значения рН, времени перемешивания, начальной концентрации ионов, дозы адсорбента и размера его частиц. Данные адсорбционного равновесия хорошо согласуются с моделями Ленгмюра и Фрейндлиха. Однако изотерма Ленгмюра описывает его лучше, чем изотерма Фрейндлиха, из-за более высокого коэффициента корреляции. Десорбционные исследования, проведенные с использованием раствора NaOH, свидетельствуют об очевидном количественном извлечении металла из насыщенного поглотителя. Доминирующим механизмом сорбции является ионный обмен. Таким образом, использование сельскохозяйственных (скорлупа кокоса) и жидких (водных) производственных отходов (хитин) для получения активного угля потенциально обеспечивает возможность получения высокоэффективного адсорбента на базе дешевого сырья в виде возобновляемых ресурсов.

В работе [49] предложена система адсорбционной обработки стоков мельниц для получения пальмового масла, нуждающихся в решении экологически важной задачи снижения химической потребности в кислороде (ХПК), общего содержания взвешенных веществ и окраски, с использованием активного угля на основе скорлупы кокосовых орехов с удельной поверхностью по БЭТ 744,118 м²/г и объемом пор 0,4359 см³/г. Адсорбционное поглощение изучено при различных значениях времени контакта фаз и начальных концентраций названных загрязняющих веществ. Оно увеличивалось с течением времени и достигало

равновесия через 30 часов. Указанный активный уголь показал хорошую поглотительную способность с 70 %-ным в среднем удалением означенных загрязнений. Равновесные данные проанализированы с использованием моделей изотерм Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина и Дубинина–Радущкевича. Основываясь на значениях коэффициентов регрессии и сумм квадратов ошибок, констатировано, что изотерма Ленгмюра наиболее удовлетворительно описывает равновесие адсорбции указанных примесей. Сделано заключение, что использованный активный уголь обеспечивает лучшие характеристики обработанных им сточных вод, чем промышленные сооружения их биологической очистки, причем в течение более короткого времени обработки.

Этой же проблеме посвящена работа [50]. В ней подчеркнута, что поступление отходов производства пальмового масла без надлежащей обработки в природные поверхностные водоемы стало нежелательным из-за высокой концентрации взвешенного твердого вещества, масла и жира, химической и биологической потребности в кислороде. В этом исследовании изучена возможность сокращения этих показателей с использованием активного угля на основе скорлупы кокосовых орехов с оценкой соответствующих величин поглощения, кинетики и механизма адсорбции. Процент устранения цвета, взвешенных и жиров достигал 61, 39 и 66, соответственно, в течение 48 часов контакта фаз. Для описания интенсивности адсорбционного сокращения названных показателей привлечены кинетические модели Еловича, псевдо-первого и псевдо-второго порядка. Последняя лучше всего интерпретировала адсорбцию. С целью интерпретации механизма адсорбции привлечена модель внутренней диффузии.

В работе [51] подчеркнута, что лигноцеллюлозные отходы, полученные при переработке урожая сельскохозяйственных культур и плодов, обладают рядом преимуществ для получения активированных углей благодаря своей широкой доступности и интересным физико-химическим свойствам. В частности, биомассы косточек сливы и жакаранды являются альтернативными лигноцеллюлозными предшественниками для получения активированного угля.

Жакаранда - красиво цветущее дважды в год дерево высотой до 30 м родом из субтропических и тропических районов Америки, дающее плоды в виде сухих и жестких на ощупь стручков светло-коричневого цвета кругловатой формы, имеющих внутри семена черного цвета [52]. В работе сообщается о результатах исследования применения названных биомасс сливы (*Prunus domestica*) и жакаранды (*Jacaranda mimosifolia*) для получения активных углей для удаления из водных растворов коммерческих красителей (кислотного синего и метиленового синего) и ионов свинца (Pb^{2+}). В ней охарактеризованы две различные методики получения активированных углей, а именно прямая карбонизация биомассы при 800 °С и ее пропитка перед карбонизацией раствором кальция, полученным из отходов яичной скорлупы. Результаты показали, что как процессы карбонизации, так и процессы названной химической активации улучшили поглощение свинца, кислотного синего и метиленового синего до 10 раз по сравнению с результатами их адсорбции, полученными для исходных прекурсоров. Отмечено, что в целом, активированные угли, полученные из косточек слив, продемонстрировали лучшие показатели по удалению названных приоритетных загрязняющих веществ из воды. Адсорбционная способность адсорбентов, полученных из косточек сливы, до 100 % выше, чем у адсорбентов, полученных из жакаранды.

Цель исследований, выполненных в работе [53], заключалась в оценке поглотительной способности по ионам меди активного угля, полученного из лигноцеллюлозного остатка, являющегося отходом растительного происхождения в виде косточек сливы сорта «*ziziphusspina-christi*», выращиваемой в районах Центрального Туниса. Активный уголь получен химической активацией с КОН с использованием соотношения вода:КОН:сырье, составляющего 3:4:1, температуры карбонизации 700 °С и времени активации 120 мин. Качество полученного активного угля оценено с привлечением сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской дифракции, Фурье-инфракрасной спектроскопии и определением удельной поверхности. Адсорбционные свойства образцов активного угля изучены по изотермам адсорбции ими меди из водных растворов при 25 °С. В результате исследования установлено, что адсорбция подчиняется

изотермам Ленгмюра и Фрейндлиха с максимальной адсорбционной емкостью около 104 мг/г.

В работе [54] отмечено, что адсорбцию, как крупномасштабный промышленный физико-химический метод разделения, используют в течение многих лет. Активированный уголь весьма успешно применяют для удаления примесей из потоков выхлопных газов и сточных вод. Особенностью настоящей исследовательской работы является использование общедоступных отходов, таких как семена манго и косточки сливы (мармелада) сорта *ziziphus*. Эти материалы были преобразованы их термической обработкой в активный уголь и использованы для адсорбции из водного раствора красителя метилового красного. Установлено, что по мере увеличения дозы угля растет процент адсорбции. Последний является также функцией размера фракции адсорбента: лучший результат обеспечивает адсорбент, полученный из косточек сливы сорта «зизифусунаби» в виде фракции, меньшей ячеек сита размера 14. Сделан вывод, что полученный активный уголь можно эффективно использовать для адсорбции окрашенных растворенных и других примесей из промышленных сточных вод. Подчеркнуто, что эти материалы обладают огромным потенциалом для дальнейшего изучения в качестве промышленных низкочастотных адсорбентов.

С целью производства активных углей отходы производства оливкового масла – оливковые косточки согласно [10] обрабатывают 10 %-ной серной кислотой и водой, затем пиролизуют при ~ 830 °С, получая карбонизат с $S_{уд} \sim 500$ м²/г, которую после активирования увеличивают почти до 1500 м²/г. Содержание кислорода в получаемых углях составляет 3–5 %. В США активные угли получают также из персиковых косточек.

Исследование, выполненное в работе [55], касается получения трех различных адсорбирующих материалов, а именно активного угля, приготовленного химической активацией косточек абрикосов с гидроксидом калия (С), шариков альгината кальция (G) и композитных шариков альгината кальция и активного угля (GC), и использования этих материалов для удаления мышьяка V. Полученные сорбционно-активные материалы охарактеризованы

методами сканирующей электронной микроскопии, инфракрасной спектроскопии с Фурье-преобразованием, низкотемпературной адсорбции азота и определением точки нулевого заряда. На основании полученных результатов установлено, что удельная поверхность и общий объем пор названных материалов сокращаются в ряду $C > GC > G$, причем материал G имеет более кислую функциональную группу, чем другие адсорбенты. Изучено и оптимизировано влияние pH, времени, температуры и начальной концентрации мышьяка V . Комбинированный поглотитель (GC) демонстрирует максимальную адсорбцию мышьяка V (66,7 мг/г при 30 °С). Установлено, что адсорбция ионов мышьяка происходит по механизму псевдосекундного порядка.

В работе [17] отмечен экономический аспект возможности совмещения операций пиролиза и активации в одном аппарате при переработке на активный уголь скорлупы кедровых орехов с использованием водяного пара в качестве активирующего агента.

Такие отходы в виде фракции сухих фрагментов размером 2,0–8,0 мм подвергали двум вариантам пиролиза и активации. В одном из них подачу пара осуществляли в начале процесса пиролиза для удаления воздуха из реактора и в его конце для активации получаемого угля, которую проводили в течение 1–3 ч при 600, 650 и 700 °С. Во втором варианте пар для совмещения процессов пиролиза и активации подавали непрерывно. Пиролиз вели до прекращения выделения жидких и газообразных продуктов. Перед разгрузкой реактор охлаждали до 40 °С. Для оценки качества полученных целевых продуктов определяли величины их суммарной пористости (по ГОСТ 17219-71) и адсорбционной способности при поглощении красителя метиленового голубого (по ГОСТ 4453-74).

Данные варианта классической технологии (первый из названных вариантов) показали, что с ростом температуры и длительности процесса в целом происходит увеличение качества получаемого активного угля, но его выход сокращается. В условиях, когда адсорбционная активность достигает значения в 225 мг/г, соответствующего указанному ГОСТу, выход угля составляет 20–23 %,

что гипотетически связано авторами с обгаром сырья при пиролизе и разрушением его пор вследствие окисления кислородом воздуха, присутствующего в порах свежей скорлупы. Отрицательное воздействие этого фактора можно подавлять, по мнению авторов, непрерывным введением в реактор пара при совмещённом процессе пиролиза и активации. Охарактеризованные в работе данные указывают, что в схожих условиях, в частности, при температуре 650 °С и длительности процесса 1-2 ч, имеет место рост выхода (на 4-6 %) и поглотительной способности целевого продукта в сравнении с вариантом классической технологии. Дальнейший рост этих параметров приводит к незначительному росту его показателей продукта, но обуславливает увеличение расхода пара и энергетических затрат. Снижение же температуры и продолжительности процесса не обеспечивает соответствия качества получаемого активного угля требованию ГОСТа.

Схожие сведения относительно скорлупы кедрового ореха представлены в работах [16, 44]. В последней из них указано, что активный уголь, полученный по традиционной технологии пиролиза и последующей активации водяным паром из скорлупы кедрового ореха, характеризует удельная поверхность 870 м²/г.

В работах [19, 56] освещена технология переработки этого же сырья на активные угли методом химической активации. Сырье пропитывали фосфорной кислотой, обеспечивая ее 8 %-е массовое содержание в пропитанном материале в пересчете на абсолютно сухую скорлупу. Высушенный композит подвергали карбонизации, совмещенной с активацией воздухом, инициируя процесс розжигом композита снизу открытым пламенем при нагнетании в реактор воздуха. После этого процесс протекал самостоятельно в течение 15-20 минут при перемещении по слою композита снизу вверх термоокислительного фронта. После остывания полученный продукт отмывали дистиллированной водой от фосфорной кислоты, контролируя полноту отмывки с использованием молибдено-ванадиевого реактива.

Результаты выполненного в этой работе сопоставления полученного активного угля (СКОАУ) с промышленным активным углем марки БАУ

свидетельствуют, что уголь СКОАУ по показателям механической прочности и осветляющей способности по метиленовому голубому превосходит уголь БАУ на 12 и 33 % соответственно, что указывает на перспективность его использования для очистки воды от органических загрязняющих веществ.

Получение активного угля из отходов переработки кедровых орехов (скорлупы и шрота) оригинальным приемом отражено в патенте [57], авторы которого указывают на обусловленные необходимостью измельчения сырья и использования высокого давления недостатки технологии, охарактеризованный в работе [58], в соответствии с которой получение активного угля из скорлупы косточек плодовых культур (абрикосов, слив, персиков 12-20 %-ной влажности) реализуют путем измельчения косточек до частиц фракции 1,0-1,5 мм и их обработки в изолированном реакторе при повышенных температурах (350-400 °С) и давлениях (15-22 МПа), завершаемой последующим контактированием пиролизованной массы с парогазовой смесью. После сброса давления и охлаждения активный уголь со степенью обгара 60-75 % выгружают, подвергают вальцеванию, а затем фасуют и затаривают.

В самой же работе [57], ориентированной на обеспечение возможности решения задачи создания новой ресурсосберегающей, безотходной технологии, расширения сырьевой базы производства активного угля, обладающего высокими сорбционными характеристиками, предусмотренный технический результат достигают тем, что термическую обработку отходов переработки кедрового ореха в виде скорлупы и шрота проводят при температуре 750-850 °С с интенсивностью нагрева 9-14°С/мин, активацию при конечной температуре осуществляют водяным паром при массовом соотношении угля и пара, равном 1:(3-7). Операцию активации не сопровождает образование вредных выбросов, а газы, образующиеся на стадии пиролиза (метан, этилен, водород), представляют собой экологически чистое топливо. Таким образом, предлагаемая технология исключает образование твердых, жидких и газообразных отходов. Получаемый активный уголь представлен чешуйками черного цвета, характеризующимися активностью по красителю метиленовому голубому в 270-310 (уголь из скорлупы)

и 110-140 мг/г (уголь из шрота) и поглотительной способностью по йоду 90-100 и 70-80 % (для угля из скорлупы и шрота соответственно).

В работе [59] предложен способ переработки растительных отходов производства виноградного масла в виде виноградного шрота и соабстока на активные угли, который состоит в смешивании отходов со связующим, формовании смеси, карбонизации полученных гранул и их активацию водяным паром при 830-870 °С. Авторы [57] указывают, что необходимость использования связующего и последующего формования сырья усложняет технологический процесс, обуславливая его недостаток.

Такой отход, как скорлупа кедрового ореха, согласно [18, 60, 61] может служить сырьем для получения и бифункциональных сорбентов, проявляющих поглотительную способность к одновременному извлечению из водных растворов ионов тяжелых металлов и неполярных веществ по механизмам ионообменного и ван-дер-ваальсового взаимодействия соответственно.

Оригинальный прием переработки на активные угли отходов растительного сырья в виде косточек плодов и ягод, скорлупы орехов кокоса, стеблей сахарного тростника, древесины березы и сосны, а также ископаемых углей охарактеризован в работах [43, 62]. Он обеспечивает без использования специальных добавок возможность получения прочных и высокоактивных углей с необходимыми свойствами, обуславливая за счет значительного роста объема мезопор увеличение их пористости и адсорбционной способности.

Для трактовки существа защищаемого приема авторы указывают на японский патент (№ 1317113 от 21.12.1989 г.), предметом которого является способ получения активного угля путем окисления ископаемого угля в реакторе при 160-320 °С газом, содержащим 2-10 % O₂, науглероживания при 600 °С и активации смесью CO₂ и паров H₂O получаемого карбонизата при 900-950 °С. Они подчеркивают недостатки этого способа, связанные со сложностью использования смесей CO₂ и паров H₂O при высоких температурах и опасностью интенсивной коррозии стенок термического агрегата.

Прототипом к названному патенту [43] принят патент РФ № 2064429 от 27.07.1996. Существо его составляет способ получения активного угля из фруктовых косточек и/или скорлупы орехов, заключающийся в их обработке раствором щелочи (концентрацией 2-5 N) в течение 2-8 ч при 95-100 °С, а затем растворами HCl (3-4 N) и концентрированной H₃PO₄ при таких же температурах. В качестве недостатков этого способа указаны сложность и большие энергозатраты переработки; пониженная способность активного угля к поглощению паров органических веществ вследствие 60-70 %-ного разрушения каркаса сырья при карбонизации, а затем дополнительного при активации при 700-900 °С, что приводит к низкому (не более 5-7 %) выходу активного угля с малой прочностью при истирании (не более 9-10 %); узость сферы использования таких адсорбентов, а также термический распад высокомолекулярных полиспиртов, усугубляемый остатками гидроксидов металлов и кислот.

1.4. Инженерные основы использования углеродных адсорбентов для решения природоохранных задач

Аспекты прикладного использования углеродных адсорбентов включают широкий круг вопросов различной ориентации. Среди таковых технологической направленности в области решения природоохранных задач важное практическое значение имеют результаты сопоставительной экспериментальной оценки поглотительной способности адсорбента, предполагаемого к использованию в конкретных условиях контакта фаз, способ обеспечения их взаимодействия и его длительность, физическая форма поглотителя, выбор средств отделения от подлежащего обработке потока (среды) насыщенного поглотителя, целесообразность его регенерации тем или иным приемом и циклического использования, а также весьма часто значительный ансамбль смежных обстоятельств.

1.4.1. Способы реализации и аппаратурное оформление процессов углеадсорбционной обработки газовых и жидких сред

При адсорбционной обработке газовых и жидкофазных технологических потоков условно различают периодические и непрерывные процессы, хотя последние могут быть основаны на использовании адсорберов периодического действия. Именно последние в виде вертикальных, горизонтальных и кольцевых конструкций со стационарным слоем зерен поглотителя представляют в настоящее время основу наиболее широко практикуемого аппаратурного оформления углеадсорбционных технологий в газоочистке и обработке сточных вод. Описания существа их устройства и технических характеристик могут быть найдены наряду с таковым целого ряда видов смежного оборудования во многих учебниках, справочниках, каталогах (например, [30]), проспектах и на сайтах интернета. Наряду с названной аппаратурой в качестве устройств контакта фаз при решении задач газоочистки могут быть использованы действующие газоходы (газоводы), а при обработке сточных вод - реакторы трубчатых конструкций, емкости с мешалками и транспортные коллекторы [63, 64].

1.4.2 Основные кинетические, динамические и равновесные закономерности контакта фаз при адсорбции

С целью выявления основных закономерностей практической реализации наиболее распространенных адсорбционных процессов используют в зависимости от стоящих задач различные методы их исследования [8, 65]. Изучают, в частности, зависимости их интенсивности и эффективности от удельного расхода обрабатываемого потока (величины Re_m), температуры, концентрации целевого компонента и размера зерен поглотителя. При этом получают семейства (ансамбли) зависимостей, отражающих изменение во времени исследуемого параметра (убыли концентрации названного компонента в обрабатываемой среде или увеличение его поглощения адсорбентом) и называемых кинетическими

кривыми. Путем сопоставления последних устанавливают целесообразные условия проведения периодических процессов жидкофазной адсорбции. На основании таких кривых получают изотермы адсорбции – зависимости, выражающие связь величин поглощения целевого компонента с его содержанием в обрабатываемой среде в условиях равновесия между фазами при конкретной температуре. Наличие таковых для ряда адсорбентов предоставляет возможность обоснованного выбора, наиболее подходящего из них.

Теоретическое обоснование существования кинетических процессов связано с определенными сложностями [66], что обуславливает их математическое описание с привлечением обычно полуэмпирических или формальных зависимостей. Для описания адсорбционного равновесия предложен целый ряд теоретических представлений [2, 5, 8].

Обособленную группу представляют адсорбционные процессы, реализуемые в динамических условиях путем фильтрования обрабатываемого потока через стационарный слой зерен поглотителя. Ряд практически важных закономерностей такой технологии был впервые экспериментально установлен российским исследователем Шиловым Н.А. [8, 24, 67] и развит в трудах как российских, так и зарубежных ученых.

1.4.3 Приемы регенерации насыщенных и реактивации отработанных адсорбентов

Как подчеркнуто выше, физическая адсорбция представляет собой обратимый процесс. Это означает, что ее не сопровождает изменение поверхностного или химического состава активного угля. Наряду с этим она протекает с выделением тепла, и в силу принципов Ле Шателье ей способствуют снижение температуры и повышение концентрации (давления) подлежащего поглощению вещества. В этой связи физически адсорбированные вещества могут быть десорбированы (удалены) путем вакуумирования или нагревания насыщенного угля, находящегося непосредственно в адсорбере [28].

Достаточно простым способом низкотемпературной термической регенерации является обработка насыщенного угля горячим газом или водяным паром при 100-400 °С. Вследствие высокой энтальпии, безопасности и доступности последний чаще других используют с этой целью [6]. Термическую регенерацию в целом считают целесообразной на установках, использующих 150-200 т/год активного угля [68].

В производственной практике иногда применяют экстракционную десорбцию поглощенных веществ путем обработки насыщенных адсорбентов жидкими или парообразными органическими или неорганическими реагентами при температурах обычно не выше 100°C, называемую химической или нетермической регенерацией. Большинство таких методов узко ориентировано на вещества определенного типа [6], получаемые без изменений, либо в виде продуктов взаимодействия с регенерирующим агентом.

Названные методы десорбции не обеспечивают полного удаления из угля уловленных им веществ и не ограничивают разнообразие имеющихся приемов регенерации [6, 8, 68]. Так, ряд органических соединений легко, хотя и весьма медленно, разлагают на активном угле микроорганизмами (биологический метод регенерации) [6, 69] исследована отдельная и совместная биорегенерация угля, насыщенного полиэтиленоксидом, являющимся представителем ПАВ неионогенной природы. Констатировано, что эффективность отдельной биорегенерации составляет в среднем 50-53, а совместной - 33-35%. Тем самым обеспечивается резерв адсорбционной емкости угольного биосорбера, что позволяет увеличить срок его службы в системах водоочистки и тем самым сократить массу отработанного угля. Отмечено, что биологическая регенерация представляет собой возможную альтернативу процессам термического восстановления активности углеродных адсорбентов.

В работе [70] подчеркнута, что методы обработки различных стоков активными углями характеризует высокая эффективность, однако сопряжены с проблемами регенерации насыщенных адсорбентов. Так, при термической регенерации имеют место значительные потери их массы. Приведена краткая

информация об альтернативных приемах регенерации: электрохимическом методе, обработке в сверхкритическом режиме в водной среде и использовании микроволнового излучения. В первом из них емкость (контейнер) с насыщенным активным углем погружают в электролизную ячейку, где блок угля выполняет роль одного из электродов, во втором помещают такой уголь в заполненный жидкостью реактор, в котором обрабатывают при температуре более 374 °С и давлении более 221 бар, в третьем его обрабатывают в специальном устройстве высокочастотным облучением.

Глубокое восстановление поглотительной способности активных углей обеспечивают путем их реактивации в условиях, близких таковым технологии получения активных углей паровой активации. Реактивация требует затрат, составляющих около 50 % стоимости свежего активного угля. При этом происходит 10-12 %-ный угар угля, сопровождаемый определенными изменениями его пористой структуры, удельной поверхности и реактивности [6, 28].

1.5 Выводы

Выполненный аналитический обзор доступных источников научно-технической информации позволяет констатировать следующие факты:

- Переработка урожая многочисленных фруктовых культур, возделываемых на территории республики Союз Мьянмаи включающих, в частности, значительные массы косточек сливы, приводит к образованию многотоннажных твердых отходов, не находящихся эффективного использования.
- Сбросы и выбросы многочисленных производств страны в объекты окружающей среды не имеют должного обезвреживания, обеспечиваемого активными углями, из-за значительной стоимости этих адсорбентов на мировом рынке и практического отсутствия их собственного производства.
- Названные отходы национальных производств и, в частности, скорлупа косточек сливы, могут представлять собой потенциальные источники сырья для

производства достаточно эффективных (по сравнению с коммерческими активными углями промышленного производства) углеродных адсорбентов, что требует, прежде всего, экспериментального обоснования целесообразности и эффективности их использования с указанными целями.

- Наиболее рационально выполнение такого обоснования с привлечением для переработки сырья его пиролиза и активации получаемого карбонизата водяным паром, как наиболее простой и доступной для реализации в условиях страны технологии.

1.6 Задачи исследования

Исходя из общей ориентации работы, содержания ее аналитического обзора и сформулированных по его итогам выводов, основные задачи исследования следует выразить следующими позициями:

- Выполнение термографических испытаний скорлупы косточек сливы и карбонизата ее пиролиза с выявлением границ термического воздействия на них и особенностей их деструкции в защитной и окислительной атмосферах.
- Обоснование рациональных условий пиролитической обработки названных отходов и активации полученного карбонизата водяным паром.
- Оценка выхода, технических характеристик, пористой структуры и поглотительной способности целевых продуктов операций пиролиза и активации, состава и свойств их побочных продуктов.
- Выявление сопоставительной эффективности использования полученных адсорбентов в решении задач очистки и обезвреживания производственных выбросов и сбросов.
- Установление рациональности использования приемов химической активации скорлупы косточек сливы.
- Ориентировочное обоснование себестоимости производства активного угля из скорлупы косточек сливы.

2. Объекты и методы исследования

2.1. Сырье

Для выполнения эксперимента сырье, отобранное в качестве представительной пробы на одном из пищевых производств республики Союз Мьянма из массы косточек сливы и высушенное на воздухе, было раздроблено подручными средствами с целью отделения ядер и отсева фрагментов скорлупы поперечником около 5 мм, вновь промытых водой и высушенных до постоянной массы при 105 °С (рисунок 2). Часть подготовленного таким образом сырья хранили в изолированной от воздуха емкости для выполнения специальных исследований, охарактеризованных ниже, другую часть – при контакте с ним в емкостях различного типа.



Рисунок 2 – Фотомассива фрагментов скорлупы косточек сливы

Содержание в воздушно-сухом сырье влаги - 6,96%, его зольность составляет около 1,35%, насыпная плотность близка 0,59 кг/дм³, прочности при истирании 99,95-99,98 %.

Содержание органической части сырья характеризуют данные таблицы 4, полученные центром коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева для предоставленных ему образцов.

Таблица 4– Элементный состав органической части сырья

Вид сырья	Содержание, % масс.			
	С	О*	Н	N
Воздушно-сухое	52,51	51,47	5,76	0,26
Абсолютно сухое	53,14	40,72	5,88	0,26

*по разности

Характеристику поверхности сырья отражают данные СЭМ-фотографий, полученных с использованием оборудования ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева и представленных на рисунке 3.

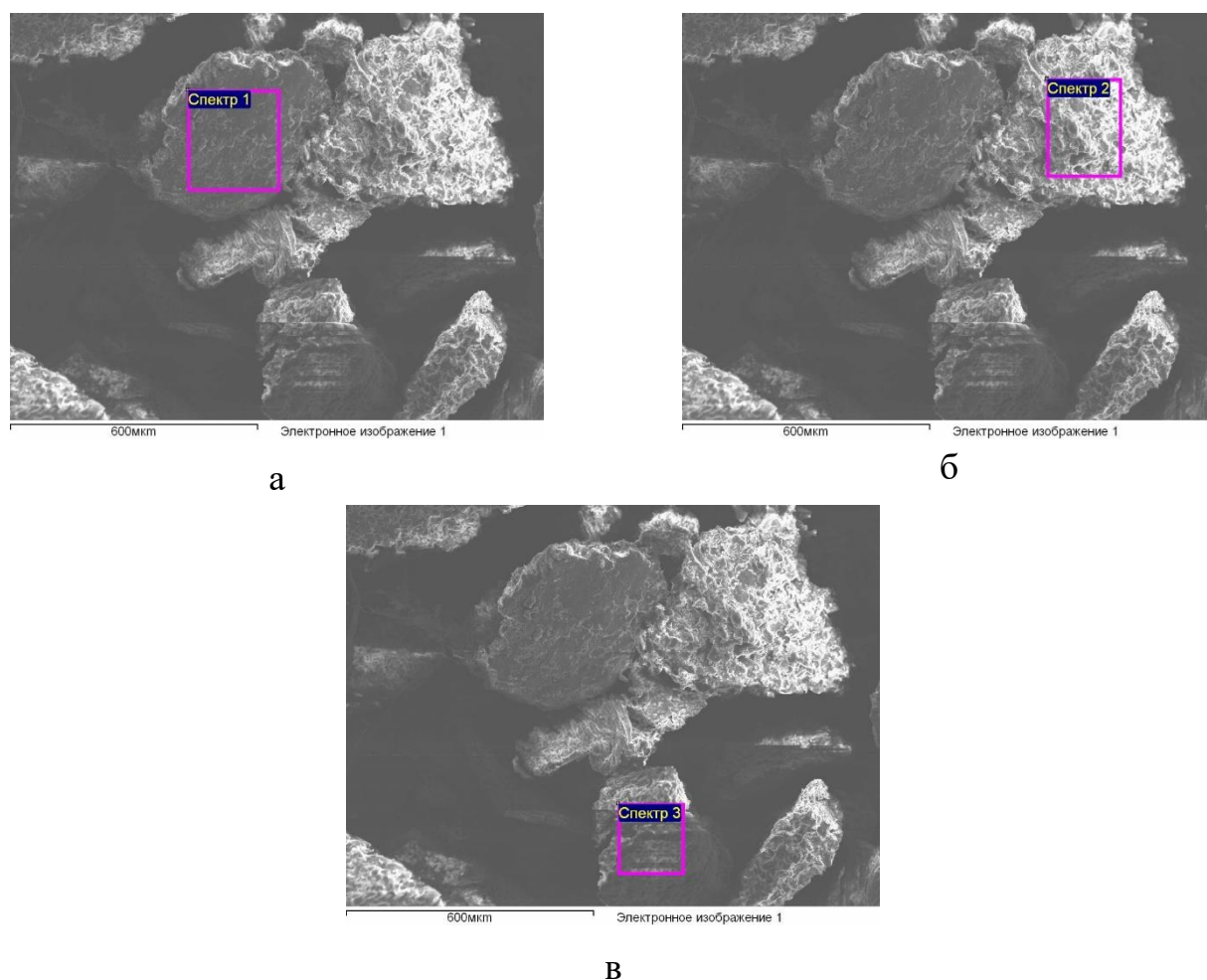
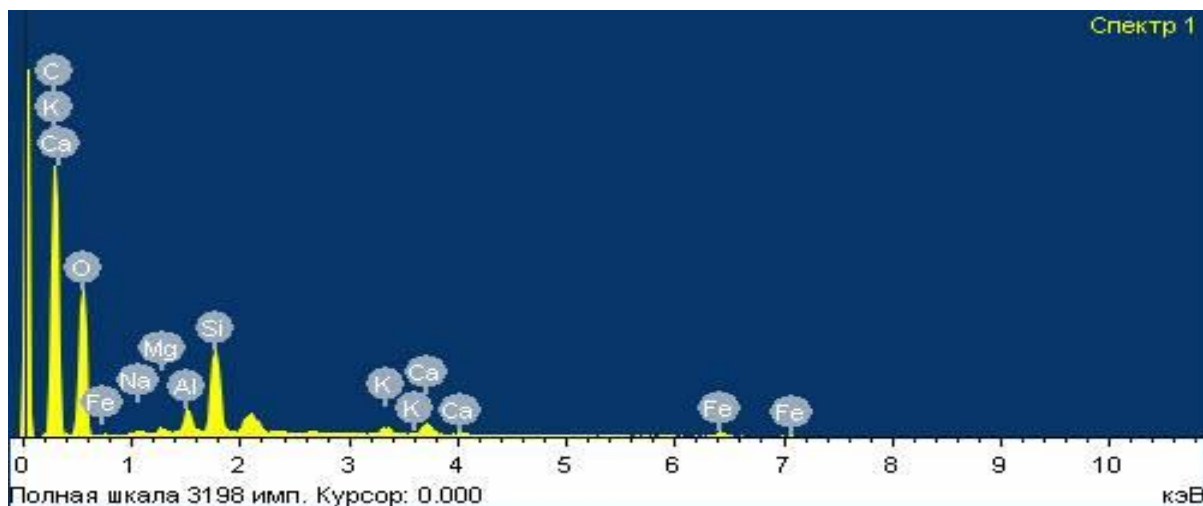


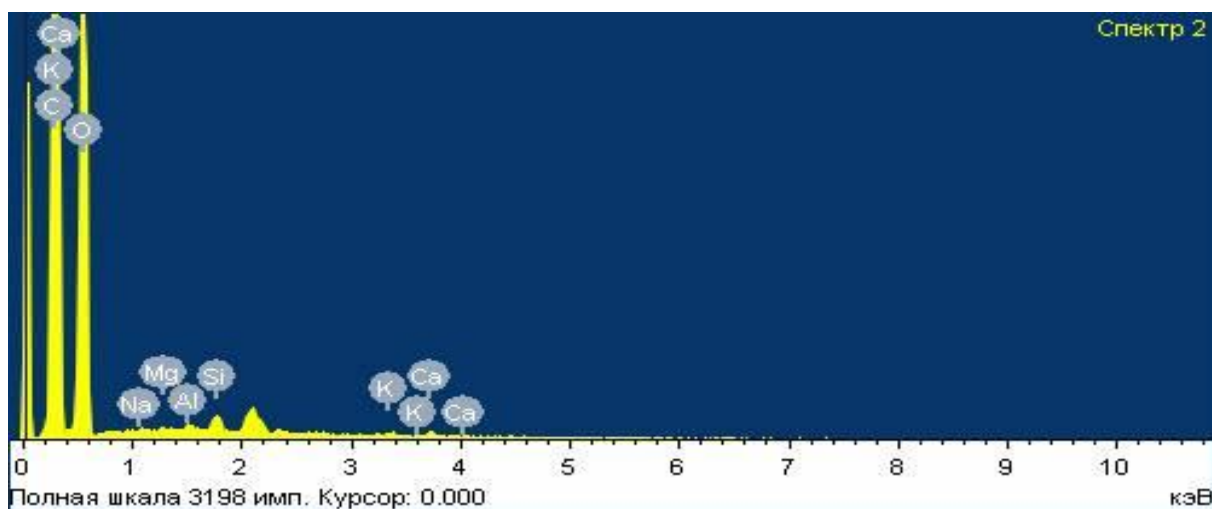
Рисунок 3 – Микрофотографии поверхности сырья с обозначением мест расположения точек оценки ее элементного состава

Анализ рисунка 3 позволяет констатировать, что поверхность сырья представлена находящимися на значительных расстояниях друг от друга относительно крупными разноформенными и разноразмерными выдающимися над ней блоками, характеризующимися свойственными подобным материалам растительного происхождения ярко выраженной и четко различимой губчатой структурой с видимыми проявлениями пористости и волокнистости, сопровождаемыми на изломах заметными мохнатостью и бархотистостью.

Элементный состав этой поверхности в ее произвольно выбранных точках «а», «б» и «в» выражают соответствующие спектры рисунка 4 и сведения, представленные в таблице 5.



а



б

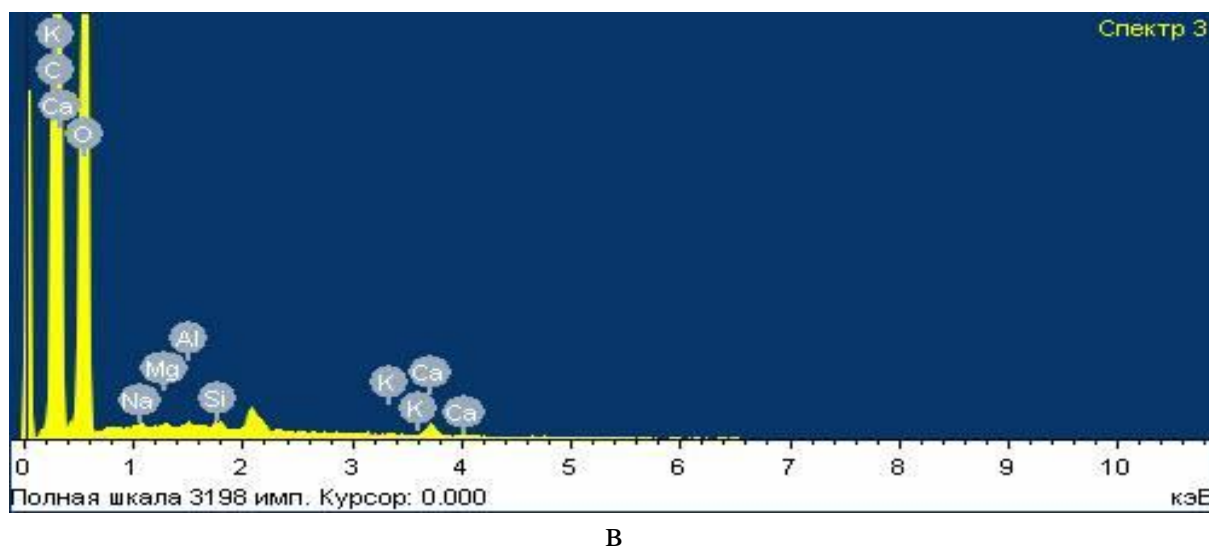


Рисунок 4 – Спектры состава сырья в отдельных точках его поверхности

Таблица 5 – Элементный состав поверхности сырья

Элемент	Содержание в % по массе согласно спектру №:			Среднее значение
	1	2	3	
C	52,99	53,94	53,64	53,5
O	36,00	45,11	45,67	42,3
Al	1,2	0,12	0,04	0,5
Si	4,93	0,41	0,10	1,8
Ca	1,45	0,24	0,38	0,7
Итого	100	100	100	100

Сопоставление данных таблицы 5 с элементным составом сырья, охарактеризованным в таблице 4, затруднено отсутствием в таблице 5 данных о наличии водорода на поверхности фрагментов скорлупы косточек сливы и лишь с определенным приближением позволяет говорить о примерном равенстве содержания оцениваемых элементов в поверхностном слое и объеме названных частиц.

2.2. Объекты угледсорбционной обработки

Эксплуатационные свойства полученных в работе углеродных адсорбентов оценены с сопоставительными целями с использованием ряда объектов.

2.2.1. Сточные воды АО «Москокс»

Данные воды представляют собой не имеющие должной очистки стоки с территории коксохимического производства предприятия. Их характерной особенностью является неравномерность во времени объема сброса, а также номенклатуры и концентрации загрязняющих веществ. Определенное представление об их составе отражает информация, приведенная по данным работы [71] в таблице 6.

Таблица 6 – Характеристика сточных вод выпуска № 1 Московского коксогазового завода (числитель и знаменатель – данные смежных лет)

№	Показатель	ПДК*, мг/л	Число анализов	Выше ПДК	Содержание, мг/л		
					среднее	min	max
1	рН	6,5-8,5	21/24	0/4	7,5/7,3	7,0/2,0	8,1/10,5
2	фенолы	0,001	21/24	21/24	0,09/0,15	0,004/0,02	0,29/1,69
3	нефтепро- дукты	0,05	21/24	21/24	1,49/1,94	0,28/0,19	7,95/5,10
4	сухой остаток	1000	21/24	18/16	1853/1347	551/447	3670/5228
5	цианиды	0,05	21/24	1/7	0,01/0,05	0,00/0,00	0,08/0,23
6	железо общее	0,10	21/24	21/24	2,67/4,33	0,62/0,13	7,69/13,53
7	хлориды	300	21/24	15/7	516/301	73/42	1644/1650
8	прозрачность	не < 13	21/24	2/3	18/18	8/3	25/28
9	взвешенные вещества	10,75	21/24	21/22	43,0/89,6	11,0/2,3	262,0/526,9
10	азот аммо- нийный	0,40	21/24	21/22	6,4/4,56	1,9/0,3	24,3/11,2
11	сульфаты	100	21/24	21/21	406/222	108/31	941/453

* для воды водоемов рыбохозяйственного назначения

Данные таблицы 6 свидетельствуют, что уже минимальные концентрации в характеризуемых стоках нефтепродуктов и фенолов существенно превышают регламентируемые величины, хотя даже для максимальных значений по другим позициям этой таблицы такие превышения не столь значительны. Исходя из этих обстоятельств, извлечение из подобных стоков фенолов и нефтепродуктов является приоритетной задачей.

2.2.2. Модельные жидкофазные системы

Эффективность прикладного использования полученных адсорбентов в работе оценена с привлечением ряда жидкофазных водных систем.

2.2.2.1. Растворы ионов тяжелых металлов

С целью оценки ионообменной способности углеродных адсорбентов, полученных в настоящей работе, проведено испытание их статической обменной емкости (СОЕ) согласно [72]. Многие углеродные адсорбенты на базе сельскохозяйственных отходов характеризует хорошая способность к извлечению из водных сред ионов тяжелых металлов [73]. В этой связи наряду с индивидуальными водными растворами ионов тяжелых металлов изучена эффективность их извлечения полученными поглотителями.

2.2.2.2. Определение сухого и прокаленного остатков

Адсорбенты (в том числе углеродные) способны загрязнять в той или иной степени обрабатываемые жидкофазные среды (потоки) за счет выщелачивания входящих в их состав компонентов. Для ориентировочной оценки такой способности в работе с привлечением информации работы [74] выполнены исследования, ориентированные на установление величин сухих и

прокаленных остатков, образуемых контактом полученных поглотителей с дистиллированной водой.

2.2.2.3. Водные растворы фенола

В выполняемых исследованиях обнаружена уникальная способность полученных активных углей к извлечению фенола из растворов в воде низких концентраций. Это обстоятельство обусловило необходимость ознакомления рядом публикаций по данному вопросу [75-77] и выполнения на базе полученной литературной информации детального экспериментального исследования этой ориентации.

2.2.2.4. Системы «вода – пленка дизельного топлива»

Технологические остатки производства кусковых и формованных углеродных адсорбентов (просьпы, остатки зачистки оборудования, продукты пылеулавливания и тому подобные материалы) часто являются не находящими использования отходами. С целью установления эффективности использования таких материалов в качестве агентов фиксации находящихся на поверхности воды нефтепродуктов в работе изучены процессы связывания ими пленок дизельного топлива.

2.2.3. Модельные паровоздушные смеси углеводородов

Сопоставительная оценка эффективности использования активных углей, полученных из отходов на основе фрагментов скорлупы косточек сливы, в решении задач улавливания паров летучих органических растворителей (ЛОР) из их смесей с воздухом проведена в работе на примере таковых н-бутанола и бензола.

2.3. Экспериментальные установки и методики

Экспериментальные исследования выполнены с использованием ряда установок лабораторного уровня.

2.3.1. Установка карбонизации сырья

Схема установки для исследования процессов карбонизации сырья представлена на рисунке 5.

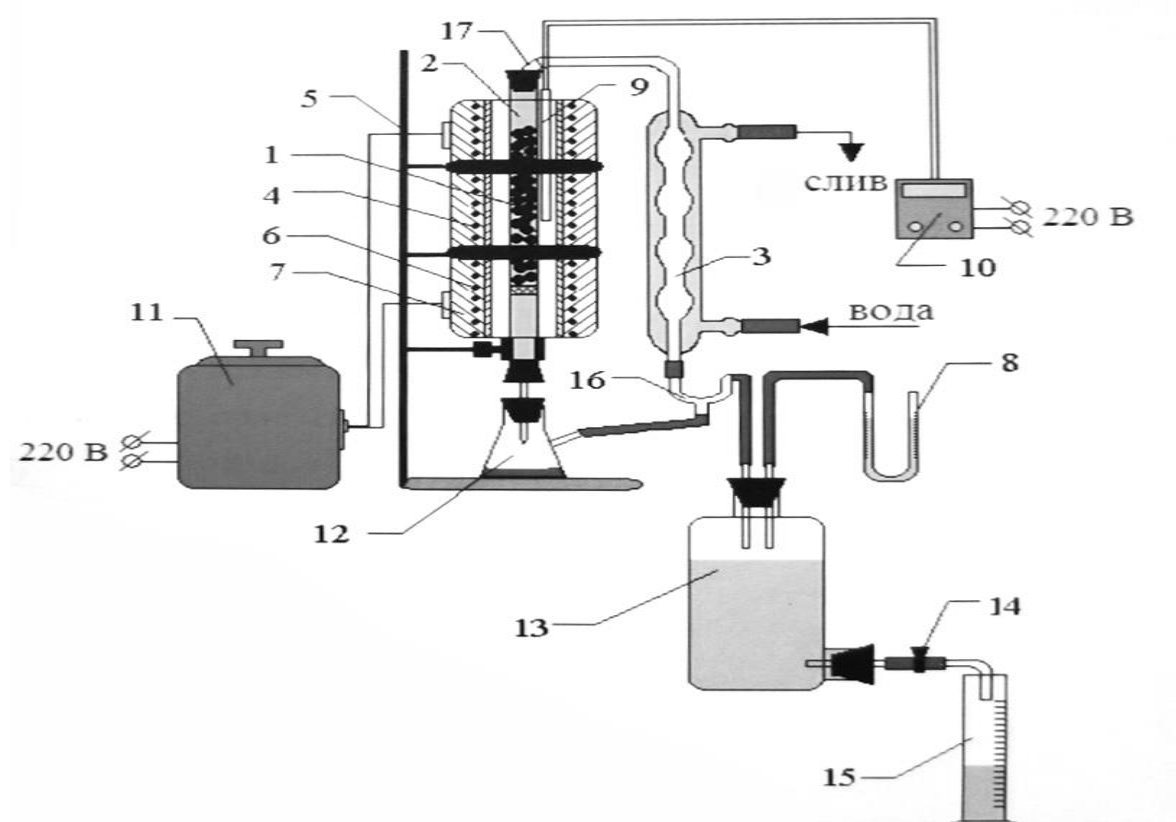


Рисунок 5 – Схема экспериментальной установки для изучения процесса карбонизации: 1 – навеска испытуемого образца; 2 – реактор; 3 – холодильник; 4 – электропечь; 5 – штатив; 6 – нихромовая обмотка; 7 – теплоизоляция; 8 – U-образный манометр; 9 – термопара; 10 – милливольтметр; 11 – ЛАТР; 12 – приемник конденсата; 13 – емкость-аспиратор; 14 – тубус; 15 – мерный цилиндр; 16 – разделитель фаз; 17 – крышка реактора

Принципы эксплуатации этой установки заключались в следующем. Навеску подготовленного сырья 1 размещали на металлической сетке (внутренней опоре) стального трубчатого реактора 2 в центральной его зоне. Реактор помещали в трубчатую электропечь 4, фиксировали в зажимах штатива 5 и закрывали с обоих торцов пробками, снабженными штуцерами 17. Шланг верхнего штуцера соединяли с водяным холодильником, другой конец которого через разделитель фаз 16 сообщался с емкостью-аспиратором 13 и приемником конденсата 12, соединенного со штуцером нижней пробки реактора. Температуру в рабочей зоне реактора обеспечивали подачей на нихромовую обмотку 6 электропечи через лабораторный автотрансформатор 11 заданного напряжения и контролировали спаем термопары 9, подсоединенной к потенциометру 19. Емкость-аспиратор служит для сбора неконденстрируемых газов пиролиза. Внутреннее давление в системе отслеживали U-образным манометром 8, поддерживая его умеренным путем периодического открывания крана тубуса 14 и слива воды из емкости-аспиратора в мерный цилиндр 15 для оценки объема не конденсируемых газов. В каждом эксперименте выдерживали, пользуясь имеющимися калибровочными графиками, заданные величины интенсивности нагревания сырья, конечной температуры и длительности изотермической выдержки при ней целевого продукта.

2.3.2. Установка активации карбонизата водяным паром

Схема установки изучения процессов активации водяным паром карбонизированного продукта пиролиза сырья представлена на рисунке 6.

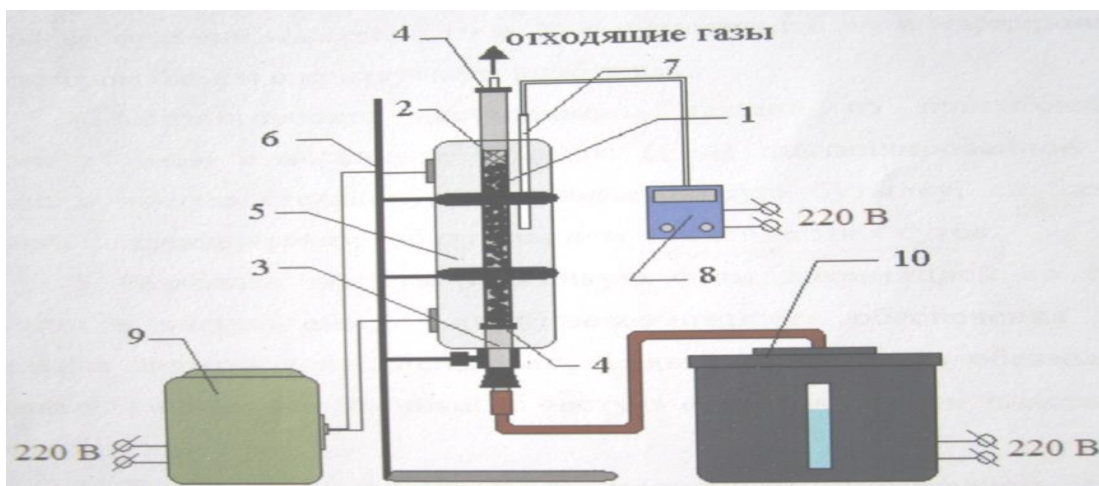


Рисунок 6 – Схема экспериментальной установки изучения процессов активации карбонизата водяным паром: 1 – образец; 2 – реактор; 3 – крепление реактора; 4 – сетка; 5 – электропечь; 6 – штатив; 7 – термопара; 8 – милливольтметр; 9 – ЛАТР; 10 – генератор пара

В этой экспериментальной серии навески зерен карбонизата фрагментов косточек сливы 1 размещали на внутреннюю сетчатую опору 4 стального трубчатого реактора 2, снабженного торцевыми крышками со штуцерами и помещенного в вертикальную керамическую трубчатую электрическую печь 5 с теплоизоляцией, фиксированную на штативе 6. Необходимую температуру в печи обеспечивали посредством лабораторного автотрансформатора 9, контролируя её уровень термопарой 7, подключенной к милливольтметру 8. Водяной пар подавали в реактор с заданным расходом из парогенератора 10 через теплоизолированный силиконовый шланги штуцер нижней крышки реактора.

При выполнении исследований варьировали величины интенсивности нагревания испытуемого материала, конечной температуры, длительности его изотермической выдержки при ней и удельного расхода водяного пара.

2.3.3. Установка изучения кинетики и равновесия в системе «паровоздушная смесь – активный уголь»

Схема экспериментальной установки для изучения кинетики и равновесия в системе «паровоздушная смесь (ПВС) – активный уголь» представлена на рисунке 7.

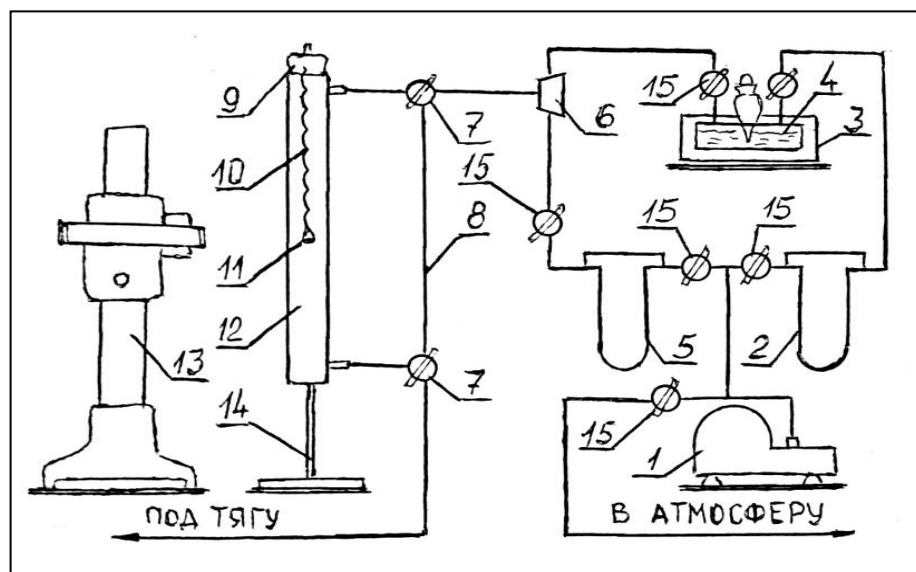


Рисунок 7 – Схема лабораторной установки для изучения кинетики и равновесия адсорбции паров летучих органических растворителей из их смесей с воздухом: 1 – компрессор; 2, 5 – реометр; 3 – емкость для термостатирования; 4 – насытитель; 6 – смеситель; 7 – трехходовой кран; 8 – байпасная магистраль; 9 – крышка; 10 – кварцевая спираль; 11 – корзинка с навеской; 12 – адсорбер; 13 – катетометр; 14 – штатив; 15 – запорный кран

Наиболее детально в работе изучено поглощение паров *n*-бутанола. При выполнении эксперимента нагнетаемый компрессором 1 воздух разделяли на два потока, величины которых оценивали посредством калиброванных реометров 2 и 5. Поток реометра 2 насыщали парами бутанола в термостатируемом «гуське» 4, а затем смешивали в заданной пропорции с чистым воздухом из реометра 5 в

устройстве 6, обеспечивая таким образом результирующий поток с заданной концентрацией (значением p/p_s) паров растворителя.

Реактором установки является трубчатый адсорбер 12 с одетой на крючок его крышки 9 загнутым концом калиброванной кварцевой спиральной пружины 10, являющейся высокочувствительными микровесами. На нижний загнутый конец пружины своим ушком одета корзиночка 11, выполненная из тонкой латунной проволоки, в которую помещены 2-3 зерна испытуемого адсорбента. Изучаемый поток ПВС одновременным поворотом трехходовых кранов 7 направляли в адсорбер, фиксируя время начала эксперимента. Процесс насыщения зерен адсорбента парами бутанола сопровождало некоторое растяжение кварцевой пружины, что фиксируют катетометром 13. Его объектив при каждом измерении фокусировали на оконечность крючка нижнего витка «успокоившейся» пружины. С этой целью через заданные временные интервалы поток ПВС поворотом трехходовых кранов направляли по байпасной линии 8 под тягу, одновременно выключая секундомер. Выждав успокоение пружины в реакторе, катетометром фиксировали изменившееся положение оконечности ее крючка. Затем трехходовыми кранами вновь направляли ПВС в реактор, опять включая секундомер. Такие процедуры повторяли до полного насыщения адсорбента, свидетельством чего являлось прекращение растяжения пружины в двух-трех последних измерениях.

Результаты экспериментов представляли в виде кинетических кривых и кривых адсорбционного равновесия.

2.3.4. Термографические исследования

Термографические исследования сырья и продукта его пиролиза выполнены в атмосферах азота и воздуха с использованием дериватографа Q-1200 фирмы МОМ (Венгрия, Будапешт). Условия исследований: интенсивность нагревания 9 °С/мин, предельная температура 900 °С, чувствительность гальванометров ДТА и ДТГ 1/10.

2.4 Аналитические средства и методики

При выполнении исследований использован ансамбль аналитических стандартных средств и методик, включающий определение содержания влаги (W) и зольности (A) [78], суммарного объема пор (V_{Σ}) [79], объемов сорбирующих пор V_s по парам воды, бензола и четыреххлористого углерода, прочности при истирании (П) [80], сорбционной активности по йоду (I_2/J_2) и красителю метиленовому голубому (МГ) [81], концентрации в воде ионов тяжелых металлов, отдельных органических веществ и их суммы с использованием газохроматографического определения органического углерода (ОУ) [74], низкотемпературной адсорбции-десорбции азота [2].

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

3.1. Термографическое исследование сырья и полученного из него карбонизата

Наиболее технически простой технологией производства углеродных адсорбентов из рассматриваемого сырья, сравнительно легко реализуемой в условиях Мьянмы, является технология, включающая в качестве основных операций его пиролиз (карбонизацию) и активацию получаемых карбонизатов водяным паром. Важные сведения о необходимых для выполнения исследований областях термического воздействия на указанные отходы при их пиролизе и на получаемые пиролизом карбонизаты при их активации водяным паром обеспечивает термический анализ, достаточно быстро осуществляемый с привлечением специального исследовательского оборудования. Для получения результатов термографии названных материалов в настоящей работе использован прибор для термического анализа различных материалов - дериватограф венгерского производства (фирмы MOM, Венгрия, г. Будапешт) марки Q-1200. Исследования выполнены при нагревании образцов в виде порошков крупность менее 400 мкм до температур, близких 900 °С, с интенсивностью ~9 °С/мин. Прибор фиксирует результаты анализа на фотобумаге в виде термограммы, каждая «жирная» горизонтальная линия верхней ее части кратна температурам от 0 до 900 °С с интервалом 100 °С, а нижняя часть разделена аналогичными линиями на 10 одинаковых горизонтальных сегментов, могущих иметь различную величину в зависимости от условий испытания, но одинаковое для каждого эксперимента значение.

На рисунках 8 и 9 сопоставлены полученные в защитной атмосфере и атмосфере стесненного доступа воздуха термограммы освобожденных от ядер и измельченных воздушно-сухих фрагментов сливовых косточек и полученного из них в охарактеризованных ниже рациональных условиях карбонизата.

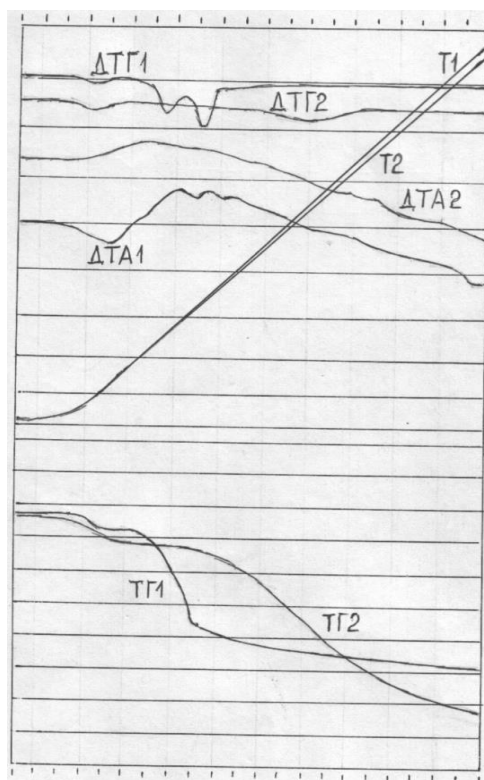


Рисунок 8 – Термограммы порошка фрагментов косточек сливы (1, навеска 574,1 мг, шкала ТГ 1000 мг) и полученного из них карбонизата (2, навеска 324,8 мг, шкала ТГ 200 мг) при нагревании образцов в атмосфере азота

Вид кривой ТГ1 рисунка 8 является типичным для термической деструкции материалов растительного происхождения [4]. В указанной температурной области (~20-900 °С) ее характеризуют 4 стадии деструкции, а количественная обработка позволяет осуществить оценку потери образцом массы в различных температурных интервалах и сделать заключение о целесообразности изучения процесса пиролиза косточек сливы в температурной области с минимальным уровнем около 500 °С.

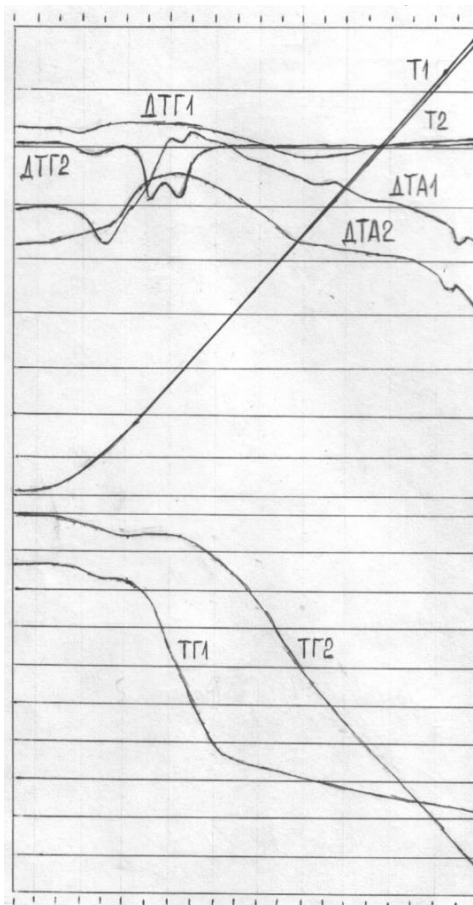


Рисунок 9 – Термограммы порошка фрагментов косточек сливы (1, навеска 621,6 мг, шкала ТГ 1000 мг) и полученного из них карбонизата (2, навеска 372,7 мг, шкала ТГ 200 мг) при нагревании образцов в воздушной атмосфере

Сведения аналогичного плана позволяет получить и анализ кривой ТГ2 термограммы рисунка 9. Термограммы этого рисунка характеризуют поведение косточек сливы и полученного из них карбонизата в условиях нагревания с ограниченным доступом атмосферного воздуха. Из данных рисунка 9 следует, в частности, что нижняя граница целесообразного уровня термического воздействия на карбонизат, полученный из косточек сливы, при его активации водяным паром должна быть близка 700 °С. Наряду с формой кривой ДТА2 данные этой термограммы в сопоставлении с таковыми термограммы рисунка 8

указывают на различие механизмов термической и термоокислительной деструкции этих материалов.

Возможные в реальном производстве несанкционированные поступления в реактор этого воздуха, как свидетельствует сопоставление кривых ТГ и ДТА рисунков 8 и 9, могут оказывать существенное влияние на характер разложения рассматриваемых материалов (косточковых отходов и их карбонизатов), а также на количественные (выход продуктов) и качественные (физические и химические свойства продуктов) показатели процессов пиролиза данного сырья и активирования целевого продукта пиролиза водяным паром. Вместе с этим перенос как качественных, так и количественных результатов выполненных термографических исследований на реальные технологические процессы вследствие эффектов масштабирования лимитирован их чисто описательным характером.

3.2. Изучение условий пиролиза фрагментов скорлупы косточек сливы

Согласно многим литературным данным [2, 7, 10, 16, 17, 53, 57, 58] и результатам выполненных собственных термографических исследований, охарактеризованным выше, наиболее рациональной областью термического воздействия на уплотненное растительное сырье при пиролизе с целью получения углеродных адсорбентов является температурный интервал от 500 до 700 °С. Исходя из этого, исследование рациональных условий пиролиза фрагментов оболочек косточек сливы было начато с выявления влияния на технические характеристики получаемого науглероженного продукта (карбонизата) именно температурного фактора. В таблице 7 представлены полученные результаты.

Таблица 7 – Влияние конечной температуры пиролиза на технические характеристики карбонизата (интенсивность нагрева сырья 15°C/мин)

Конечная температура, °C	V _Σ , см ³ /Г	V _s , см ³ /Г			МГ, мг/Г	I ₂ , %	Выход, %
		H ₂ O	CCl ₄	C ₆ H ₆			
500	0,40	0,05	0,035	0,035	4,03	88,9	30,2
550	0,50	0,06	0,04	0,04	4,60	101,6	31,8
600	0,59	0,10	0,11	0,115	4,59	88,90	31,0
650	0,58	0,08	0,08	0,08	4,61	88,90	31,8
700	0,55	0,07	0,045	0,045	4,03	88,90	30,2

Совокупность данных таблицы 7, как и наглядно интерпретирующие их графические зависимости рисунков 10 и 11, указывает на рациональность выбора для последующего исследования конечной температуры пиролиза, составляющей 600 °C.

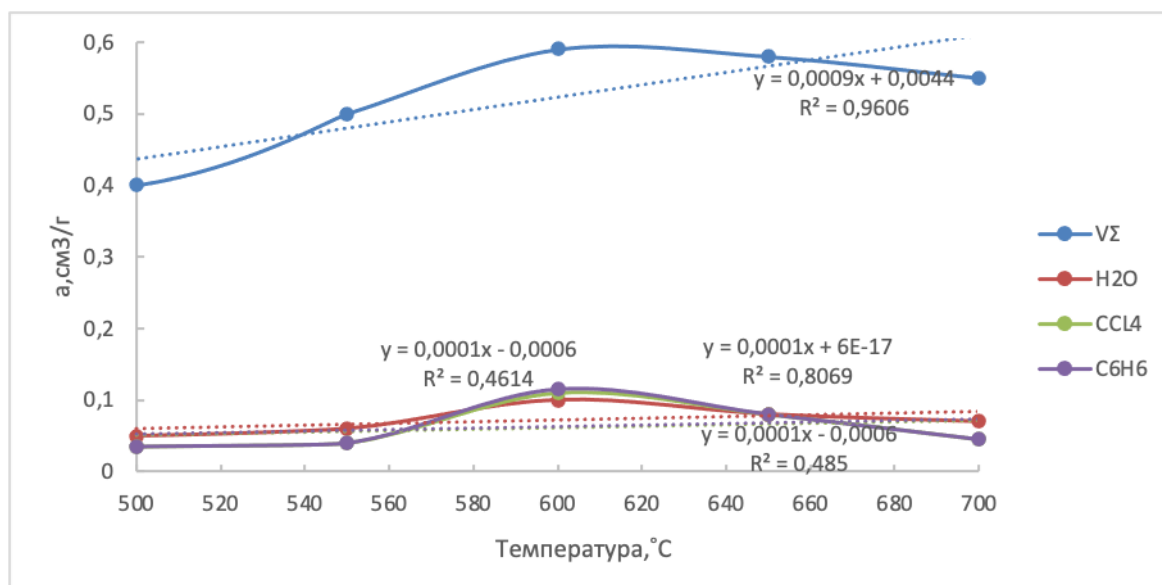


Рисунок 10 – Влияние конечной температуры пиролиза на показатели пористости карбонизата (интенсивность нагрева сырья 15 °C/мин)

Пунктирные линии и соответствующие им уравнения на рисунках 10-15 отражают тенденции характеризующих зависимостей.

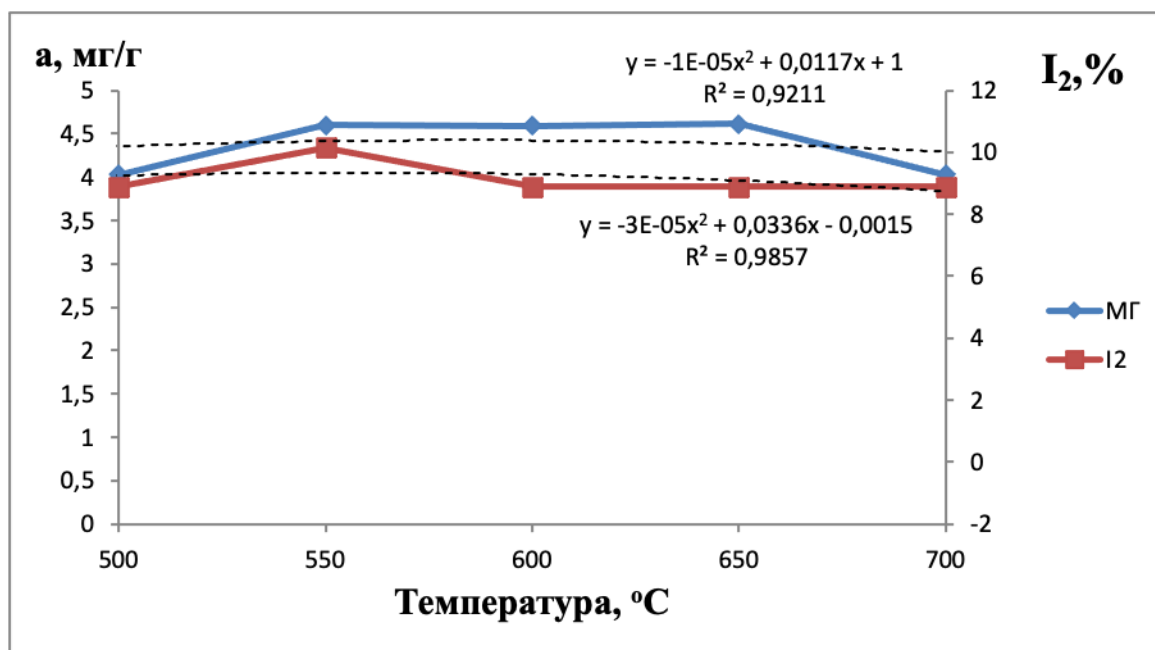


Рисунок 11 – Влияние конечной температуры пиролиза на поглощательные свойства карбонизата (интенсивность нагрева сырья 15 °С/мин)

Значимым фактором, влияющим на результативность пиролиза согласно данным указанных выше литературных источников, является интенсивность нагревания сырья. Результаты такой экспериментальной серии характеризуют данные таблицы 8, полученные при выбранной конечной температуре этой операции в 600 °С в наиболее часто используемом интервале 10-20 °С/мин.

Таблица 8 – Влияние интенсивности нагревания сырья на технические характеристики карбонизата (конечная температура пиролиза 600°С)

Скорость нагрева, °С/мин	V _Σ , см ³ /г	V _s , см ³ /г			МГ, мг/г	I ₂ , %	Выход, %
		H ₂ O	CCl ₄	C ₆ H ₆			
10	0,56	0,065	0,11	0,07	4,10	107,95	31,0
15	0,59	0,10	0,11	0,10	4,03	88,90	31,0
20	0,63	0,07	0,14	0,07	3,52	93,38	30,2

Очевидным заключением из данных таблицы 8 и более ярко их отражающих рисунков 12 и 13 является выбор интенсивности нагревания сырья при пиролизе, составляющей 15°C/мин.

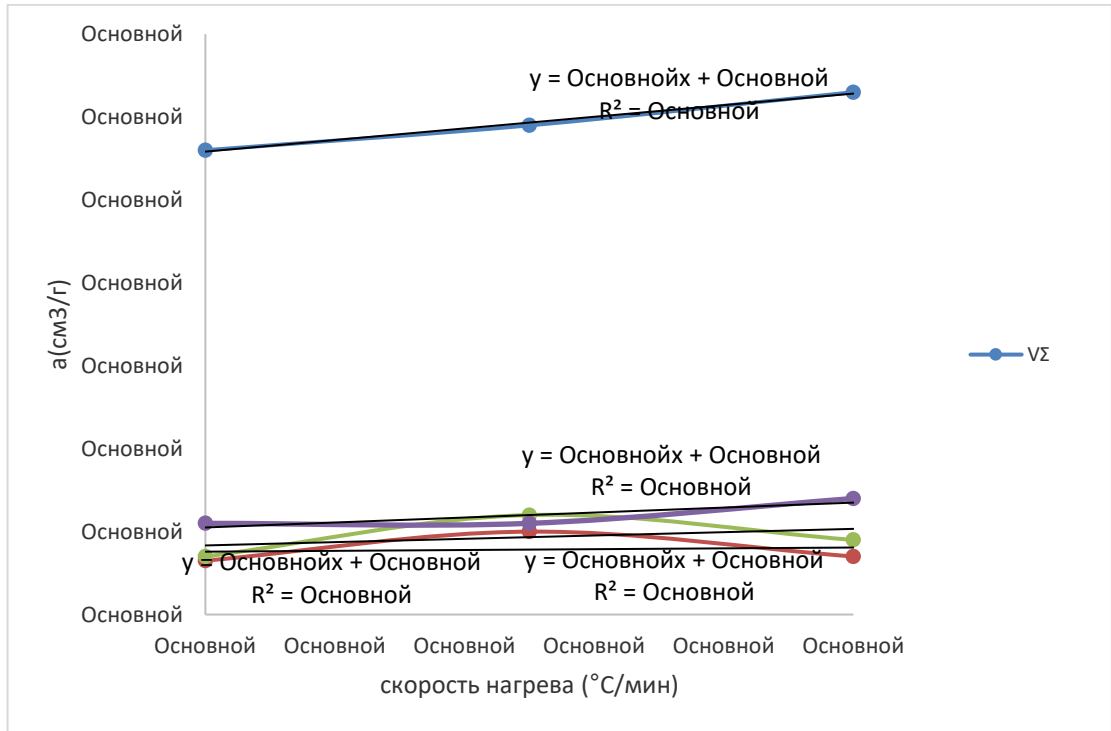


Рисунок 12 – Влияние интенсивности нагревания сырья на показатели пористости карбонизата (конечная температура пиролиза 600°C)

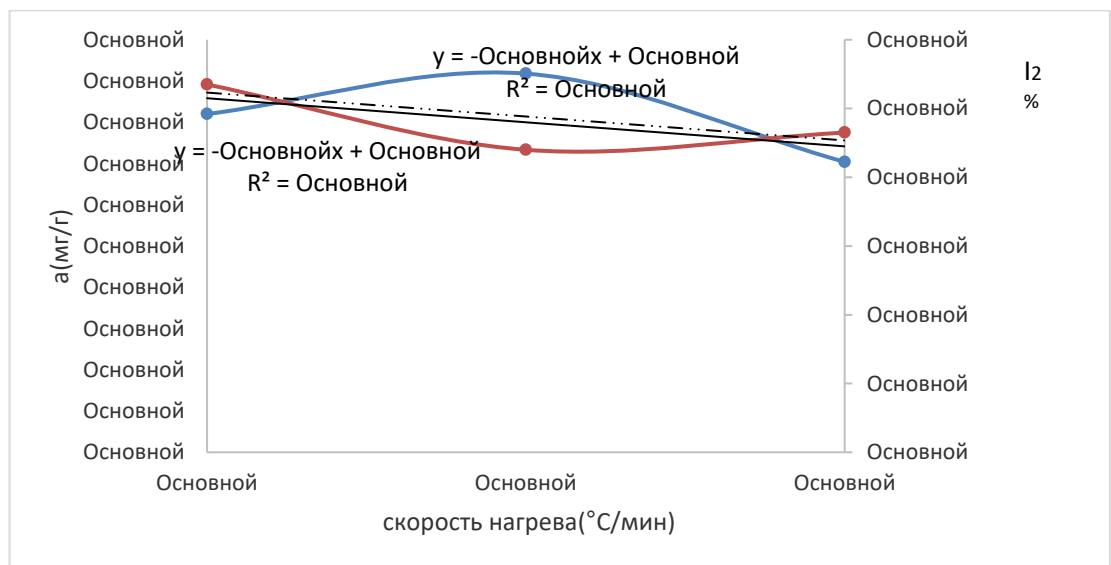


Рисунок 13 – Влияние интенсивности нагревания сырья на поглощательные свойства карбонизата (конечная температура пиролиза 600°C)

Еще одним параметром, обычно существенно определяющим эффективность изучаемого процесса, является длительность изотермической обработки сырья при конечной температуре. Результаты этих экспериментов, выполненных при установленных рациональных значениях интенсивности нагревания и конечной температуры, представлены в таблице 9.

Таблица 9 – Влияние длительности изотермической выдержки сырья при конечной температуре пиролиза 600 °С на технические характеристики карбонизата (интенсивность нагревания 15 °С/мин)

Длительность выдержки, мин	V_{Σ} , см ³ /Г	V_s , см ³ /Г			МГ, мг/Г	I_2 , %	Выход, %
		H ₂ O	CCl ₄	C ₆ H ₆			
0	0,59	0,10	0,11	0,10	4,03	88,90	31,0
30	0,67	0,095	0,07	0,11	4,695	93,38	30,0
60	0,68	0,08	0,03	0,07	3,52	74,70	27,7
120	1,78	0,07	0,025	0,04	4,79	76,20	26,1

Анализ данных таблицы 9, более наглядно дублируемых зависимостями рисунков 14 и 15, позволяет судить о том, что с учетом максимального развития сорбирующих пор и минимизации энергетических затрат рационален выбор продолжительности изотермической выдержки, составляющей 10 мин.

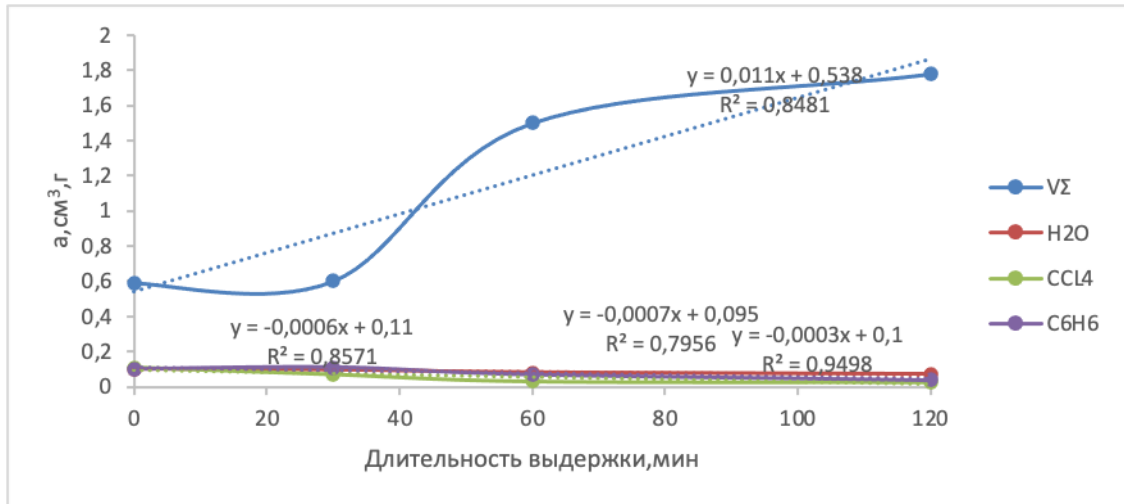


Рисунок 14 – Влияние длительности изотермической выдержки сырья при конечной температуре пиролиза 600°C на показатели пористости карбонизата (интенсивность нагревания $15^\circ\text{C}/\text{мин}$)

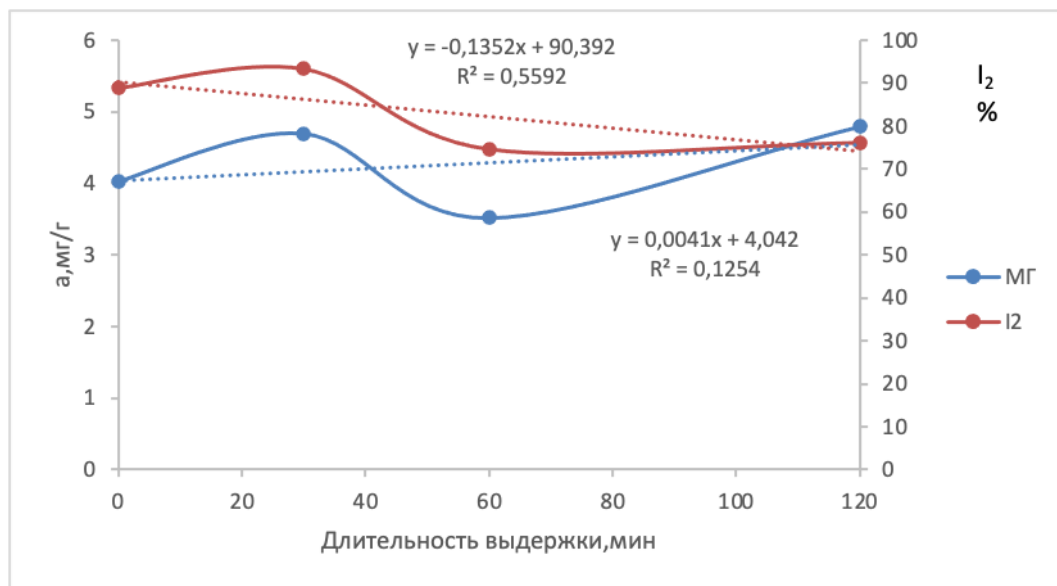


Рисунок 15 – Влияние длительности изотермической выдержки сырья при конечной температуре пиролиза 600°C на поглотительные свойства карбонизата (интенсивность нагревания $15^\circ\text{C}/\text{мин}$)

Таким образом, наиболее рациональными условиями реализации процесса пиролиза являются интенсивность нагревания воздушно-сухого сырья $15^\circ\text{C}/\text{мин}$,

конечная температура 600°C и длительность изотермической выдержки при этой температуре 10 мин.

Использование для характеризуемого пиролиза абсолютно сухого сырья, как свидетельствуют данные таблицы 10, нерационально из-за существенных тепловых затрат на его сушку.

Таблица 10 – Технические показатели карбонизатов, полученных пиролизом абсолютно сухого (1) и воздушно-сухого (2) сырья в рациональных условиях

Сырье	V _Σ , см ³ /Г	V _s , см ³ /Г			МГ, мг/Г	I ₂ , %	Выход, %
		H ₂ O	CCl ₄	C ₆ H ₆			
1	0,63	0,17	0,03	0,12	5,48	97,0	31,6
2	0,62	0,10	0,10	0,135	4,60	88,7	31,8

Размер зерен полученного карбонизата находится в пределах 3-5 мм, насыпная плотность этого материала близка 0,30 кг/дм³(существенно уменьшена (0,59 кг/дм³ для сырья), влагосодержание в воздушно-сухом состоянии около 1,9 %, оно также снижено относительно сырья (6,96 %), зольность ~2,67 %, напротив, значительно увеличена (~1 % у сырья), прочность при истирании не превышает 98 % (для сырья она близка 99,98 %). Элементный состав органической части карбонизата (в % масс.) сопоставлен по данным ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева с воздушно-сухим сырьём в таблице 11.

Таблица 11 – Элементный состав органической компоненты воздушно-сухого сырья и карбонизата

Объект	Содержание, % масс.			
	С	О*	Н	N
Сырье	52,51	51,47	5,76	0,26
Карбонизат	85,37	10,20	3,99	0,44

*по разности

Данные таблицы 11 свидетельствуют о резком возрастании в карбонизате доли углерода, столь же резком сокращении концентрации кислорода, а также о существенном снижении содержания водорода и возрастании содержания азота.

Внешний вид зерен полученного карбонизата, практически сохранивших форму и размеры зерен сырья и имеющих характерный металлический блеск, иллюстрирует фотография рисунка 16.



Рисунок 16 – Фото массива фрагментов карбонизата

Изложенные сведения позволяют классифицировать полученный карбонизат как очень прочный зеренный пористый материал, объем сорбирующих пор которого превышает четверть суммарного объема пор.

Исследования поверхности зерен карбонизата, аналогичные таковым, проведенным для фрагментов сырья и охарактеризованным выше, позволили получить данные, охарактеризованные на рисунках 17 и 18, а также в таблице 12.

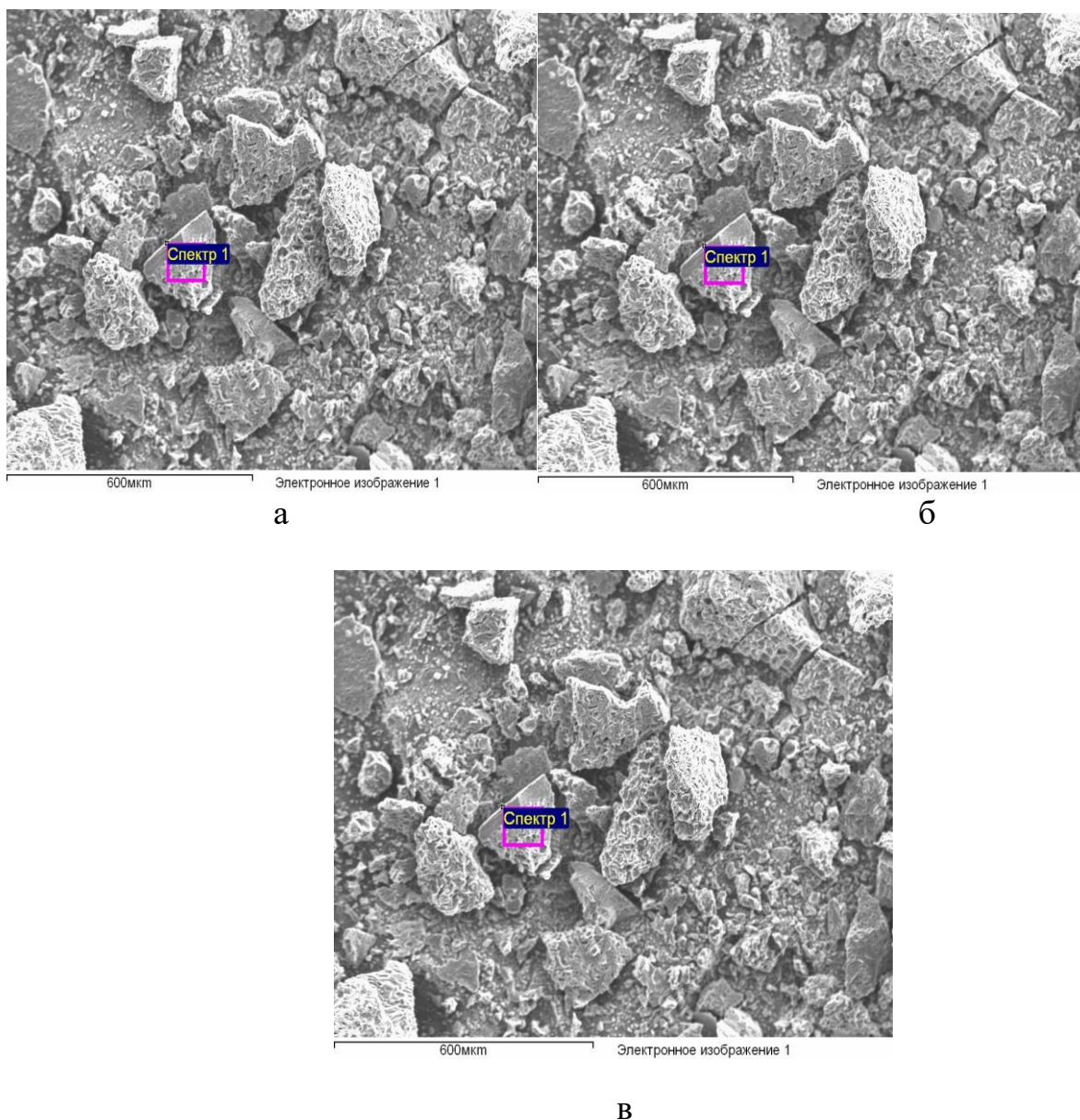
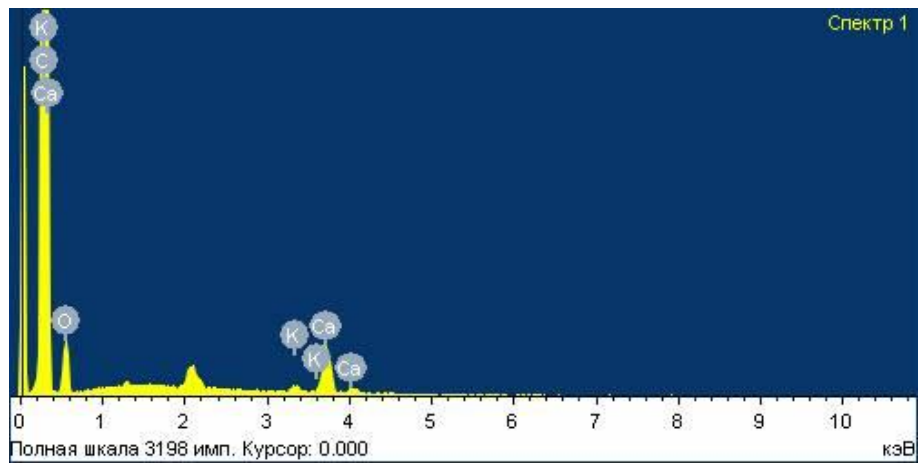
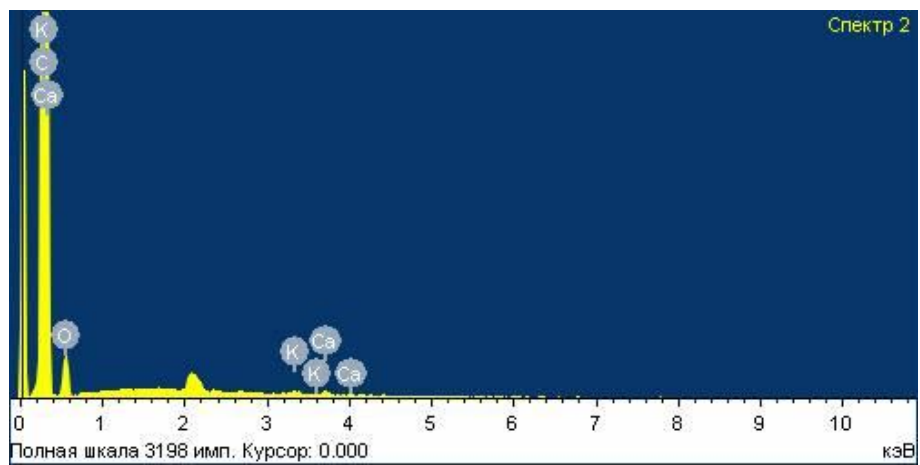


Рисунок 17 – СЭМ-снимки поверхности фрагмента карбонизата с обозначением ее произвольно выбранных точек, в которых проанализирован элементный состав

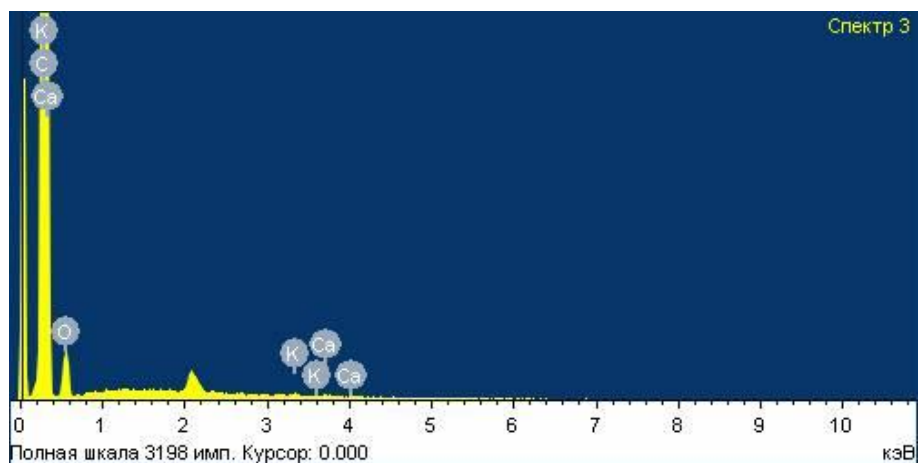
Сопоставление данных рисунков 3 и 17 позволяет сделать заключение о том, что пиролиз упраздняет заметную бахромчатость (ворсистость), свойственную элементам, выступающим над поверхностью сырья, делая четко выраженной пористую структуру как последних, так и самой поверхности.



а



б



в

Рисунок 18 – Спектры состава поверхности карбонизата в произвольных ее точках

Таблица 12 – Элементный состав поверхности карбонизата

Элемент	Содержание в % по массе согласно спектру №:			Среднее значение
	1	2	3	
С	87,49	90,99	91,97	90,15
О	9,08	8,50	7,79	8,46
К	0,40	0,21	0,15	0,25
Са	3,03	0,30	0,09	1,14
Итого	100	100	100	100

Сопоставление данных таблиц 5 и 12 свидетельствует о значительном (примерно в 1,7 раза) увеличении содержания углерода в поверхностном слое карбонизата по отношению к наружному слою фрагментов сырья и, напротив, о практически пятикратном сокращении в нем содержания кислорода. Эти величины достаточно хорошо согласуются с таковыми таблицы 11, что позволяет сделать заключение о вероятной однородности химического состава поверхности и объема зерен карбонизата.

В процессе пиролиза фрагментов косточек сливы, реализуемого в установленных рациональных условиях, помимо целевого продукта – карбонизата образуются неконденсирующиеся при комнатной температуре газы и конденсат, представляющий собой окрашенную в темно-коричневый цвет жидкость, не расслаивающуюся при стоянии. Материальный баланс этого процесса, реализованного с навеской воздушно-сухого сырья в 48 г, характеризуют данные таблицы 13.

Таблица 13 – Материальный баланс стадии карбонизации

Приход, г	Расход, г
Сырье: Фрагменты скорлупы косточек сливы - 48	Продукты: Карбонизат - 17,84 Конденсат - 21,76 Неконденсирующиеся газы – 8,4*
Итого: 48	Итого: 48
Приход, % масс.	Расход, % масс.
Сырье: Фрагменты скорлупы косточек сливы - 100,00	Продукты: Карбонизат - 37,17 Конденсат - 45,33 Неконденсирующиеся газы – 17,5

*по разности

Таким образом, наиболее массовым продуктом термолиза фрагментов косточек сливы является конденсат, несколько ниже выход карбонизата и существенно ниже таковой неконденсируемых газов.

3.3. Изучение условий активации водяным паром карбонизата скорлупы косточек сливы

Охарактеризованные выше сведения по термографии карбонизата (раздел 3.1) наряду с данными литературных источников [2, 7, 10, 16, 17, 53, 57, 58] позволяют констатировать целесообразность изучения процесса его активации водяным паром с удельным расходом 5-20 г на 1 г получаемого углеродного адсорбента в интервале температур 750-900 °С при интенсивности нагревания 15 °С/мин, принятой в качестве оптимальной по результатам, прежде всего, изучения операции пиролиза фрагментов скорлупы косточек сливы. Результаты исследований влияния удельногорасхода водяного пара на технические характеристики получаемого адсорбента в условиях отсутствия изотермической выдержки отражают данные таблицы 14.

Таблица 14 – Влияние удельного расхода водяного пара на технические характеристики активного угля (интенсивность нагревания 15°С/мин, конечная температура 750°С)

Удельный расход пара, г/Г	V_{Σ} , см ³ /Г	V_s , см ³ /Г			МГ, мг/Г	I ₂ , %	Выход*, %
		H ₂ O	CCl ₄	C ₆ H ₆			
5	0,64	0,13	0,03	0,13	2,11	43,18	80,0
7	0,64	0,10	0,03	0,22	1,80	48,26	80,0
10	0,68	0,10	0,04	0,18	1,83	54,61	80,0
12	0,76	0,13	0,03	0,27	2,41	48,26	80,0
15	0,64	0,14	0,02	0,29	2,72	48,26	80,0
20	0,69	0,05	0,02	0,18	3,00	55,88	80,0

*по отношению к карбонизату

Информация таблицы 14, как и данные дублирующих ее существо рисунков 19 и 20, позволяет констатировать целесообразность использования удельного расхода водяного пара, составляющего 15 г/г.

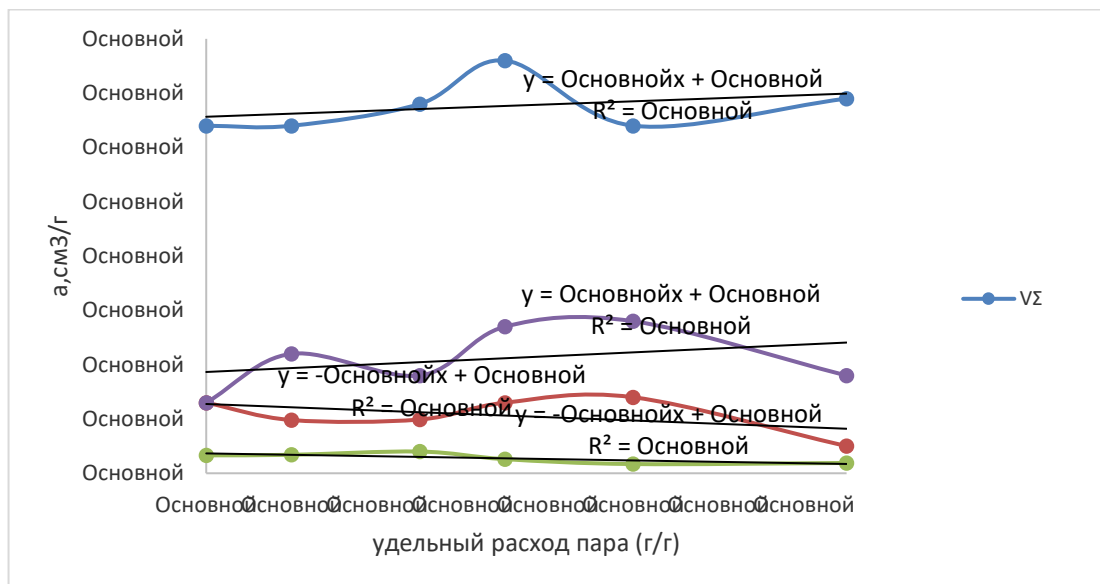


Рисунок 19 – Влияние удельного расхода пара на показатели пористости активного угля (интенсивность нагревания 15°С/мин, конечная температура 750°С)

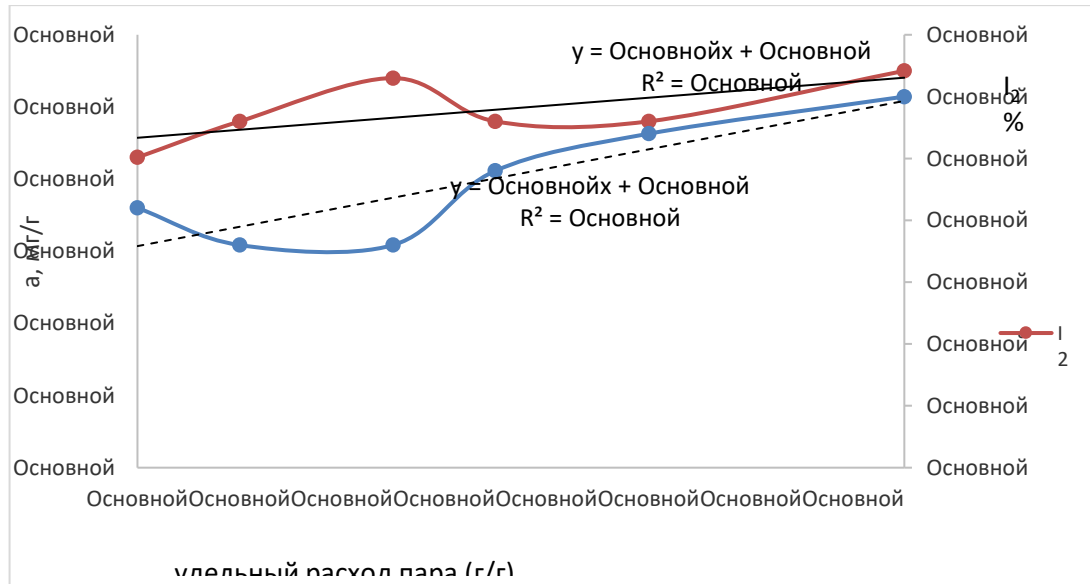


Рисунок 20 – Влияние удельного расхода пара на поглотительные свойства активного угля (интенсивность нагревания 15°C/мин, конечная температура 750°C)

Результаты, полученные при изучении влияния на те же показатели получаемого активного угля конечной температуры активации при удельном расходе водяного пара 15 г/г и отсутствии изотермической выдержки, характеризуют данные таблицы 15.

Таблица 15 – Влияние конечной температуры активации на технические характеристики активного угля (интенсивность нагревания 15 °С/мин)

Температура, °С	V_{Σ} , см ³ /г	V_s , см ³ /г			МГ, мг/г	I ₂ , %	Выход*, %
		H ₂ O	CCl ₄	C ₆ H ₆			
750	0,64	0,14	0,02	0,28	2,7	48,26	80,0
800	0,64	0,16	0,03	0,23	29,0	57,15	79,5
850	0,70	0,16	0,035	0,24	39,0	69,85	78,0
900	0,81	0,15	0,03	0,26	43,5	78,74	75,0

*по отношению к карбонизату

Данные таблицы 15, как и интерпретирующие их графические зависимости рисунков 21 и 22, указывают на рациональность использования конечной температуры, близкой 850°C.

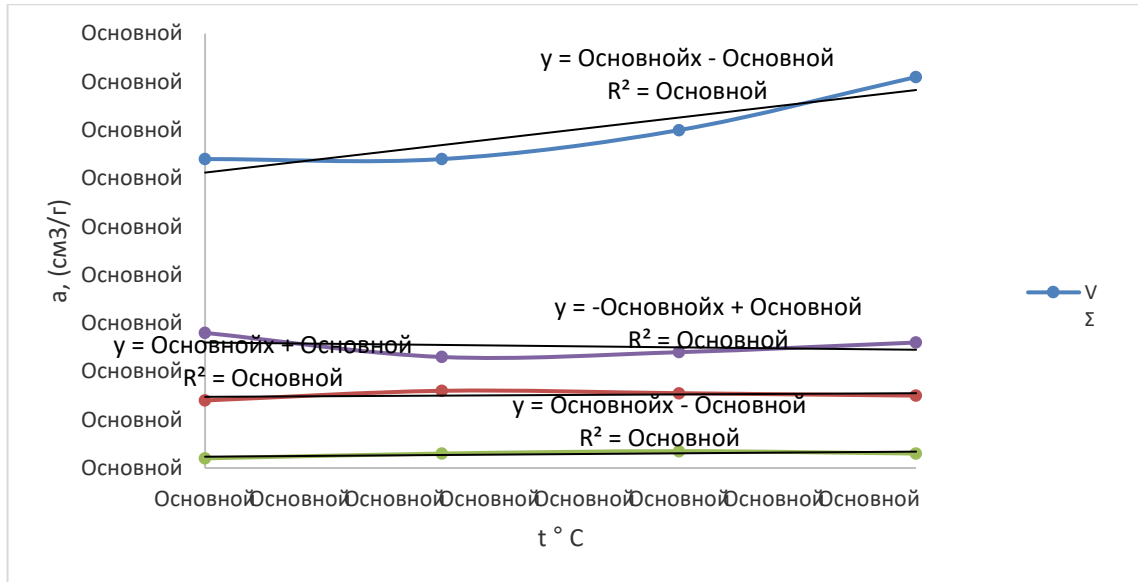


Рисунок 21 – Влияние конечной температуры активации на показатели пористости активного угля (интенсивность нагревания 15°C/мин)

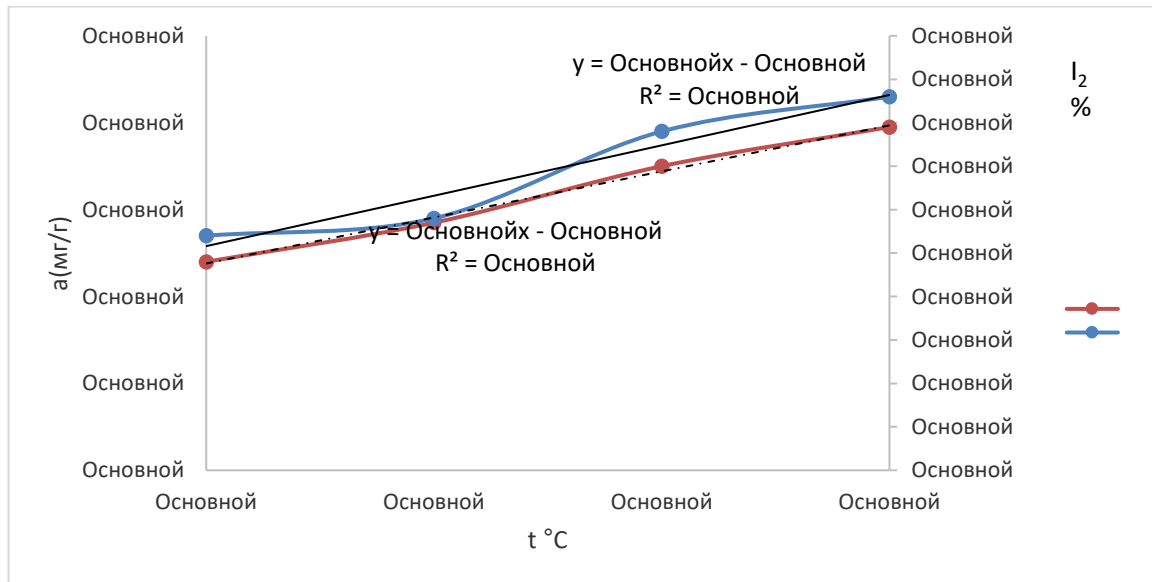


Рисунок 22 – Влияние конечной температуры активации на поглощательные свойства активного угля (интенсивность нагревания 15°C/мин)

В связи с охарактеризованными выше обстоятельствами изучение влияния на результативность активации длительности изотермической выдержки выполнено при интенсивности нагревания 15 °С/мин до 850 °С. Результаты этих экспериментов представлены в таблице 16.

Таблица 16 – Влияние длительности изотермической выдержки на технические характеристики целевого продукта активации (удельный расход пара 15 г/г)

Длительность, мин	V _Σ , см ³ /г	V _s , см ³ /г			МГ, мг/г	I ₂ , %	Выход*, %
		H ₂ O	CCl ₄	C ₆ H ₆			
0	0,70	0,16	0,04	0,24	39,0	69,85	80,0
15	0,79	0,20	0,26	0,26	30,0	77,47	75,0
30	0,92	0,19	0,34	0,27	152,0	86,73	70,0
45	1,03	0,08	0,35	0,28	165,3	92,00	66,0
60	1,08	0,08	0,34	0,29	204,2	93,90	61,4

*по отношению к карбонизату

Очевидным следствием анализа таблицы 16 и наглядно иллюстрирующих ее данные рисунков 23 и 24 является заключение о рациональности использования длительности изотермической выдержки при 850°С, составляющей 60 мин.

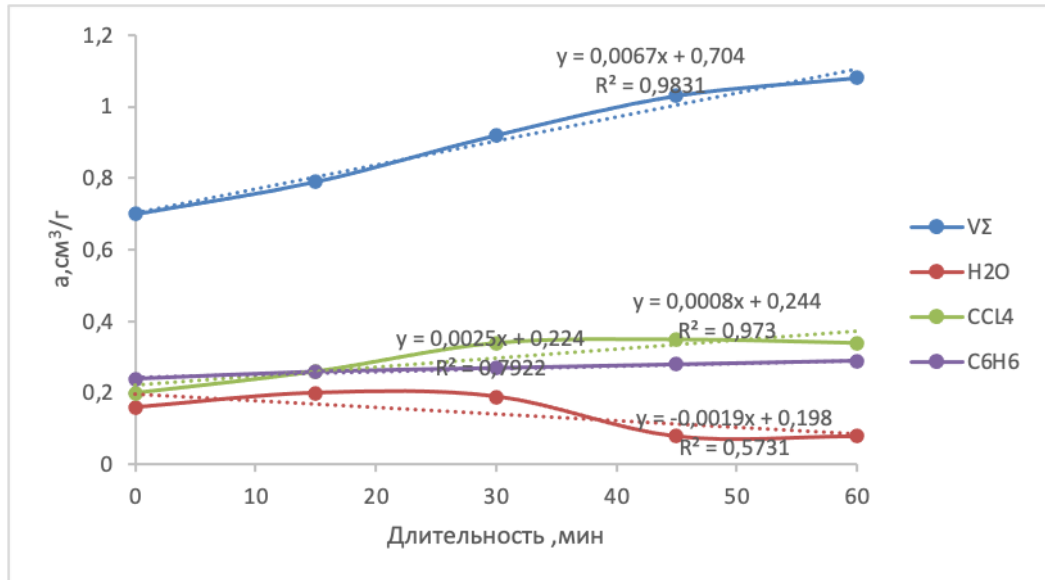


Рисунок 23 – Влияние длительности изотермической выдержки на показатели пористости целевого продукта активации (удельный расход пара 15 г/г)

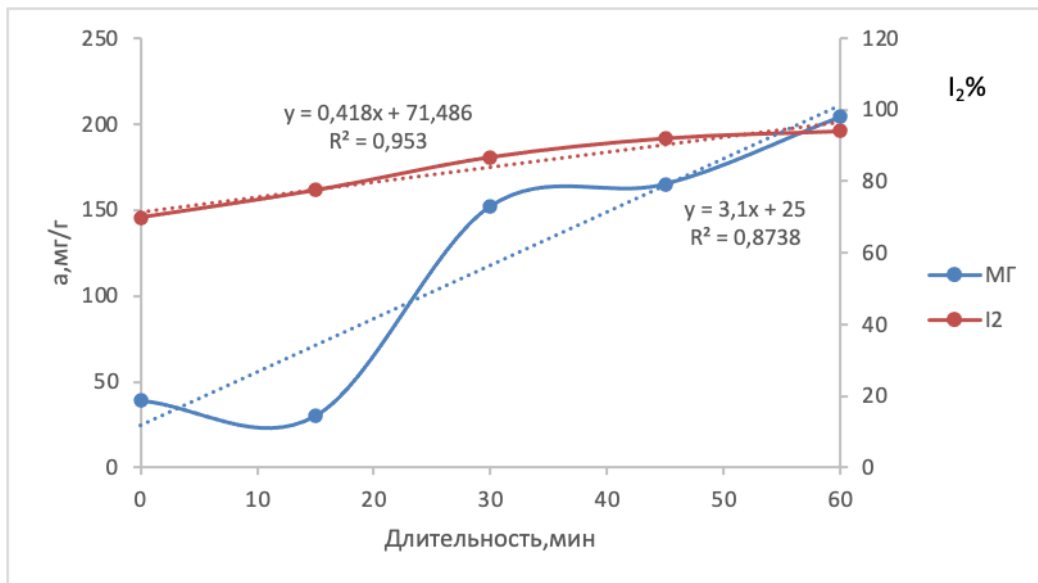


Рисунок 24 – Влияние длительности изотермической выдержки на поглонительную способность целевого продукта активации (удельный расход пара 15 г/г)

Исходя из полученных результатов, исследование влияния на технические характеристики получаемого активного угля интенсивности нагревания карбонизата при активации выполнено с использованием удельного расхода водяного пара 15 г/г, конечной температуры 850 °С и длительности

изотермической выдержки при ней 60 мин. Полученные опытные данные представлены в таблице 17 и в виде наглядно иллюстрирующих их графиков рисунков 25 и 26.

Таблица 17 – Влияние интенсивности нагревания карбонизата на технические характеристики активного угля

Интенсивность нагревания, °С/мин	V_{Σ} , см ³ /г	V_s , см ³ /г			МГ, мг/г	I_2 , %	Выход*, %
		H ₂ O	CCl ₄	C ₆ H ₆			
5	0,96	0,11	0,28	0,31	368	100,3	59,0
10	1,07	0,14	0,17	0,23	350	68,3	78,1
15	0,79	0,20	0,26	0,26	300	77,5	75,0
20	0,89	0,11	0,31	0,30	365	90,2	60,2

*по отношению к карбонизату

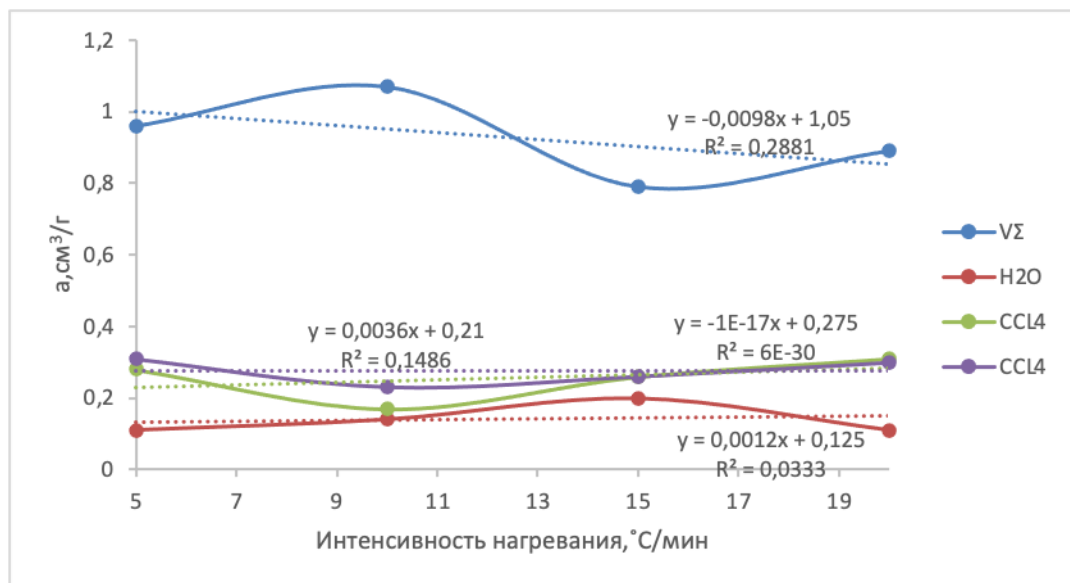


Рисунок 25 – Влияние интенсивности нагревания карбонизата на показатели пористости активного угля

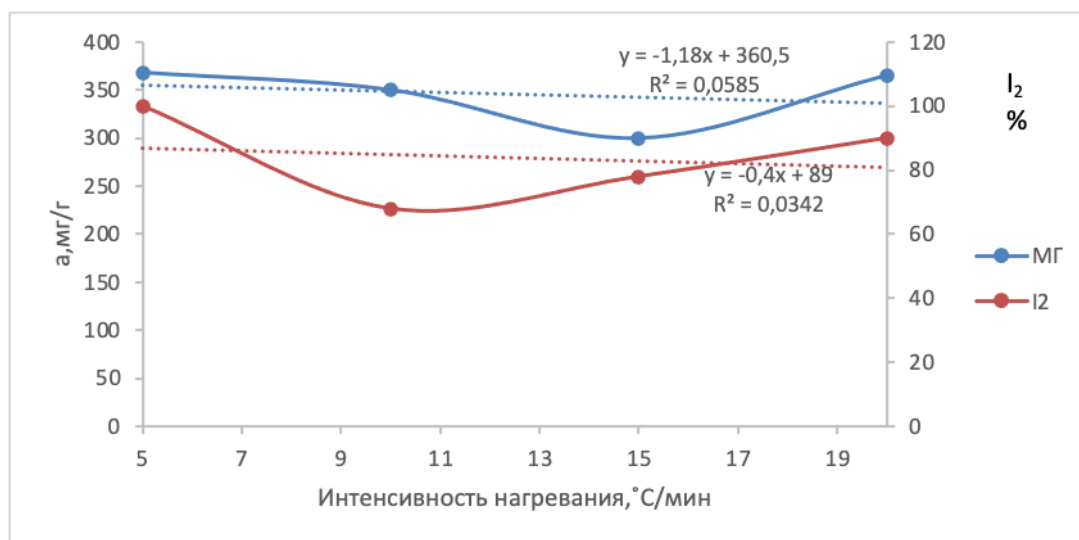


Рисунок 26 – Влияние интенсивности нагрева карбонизата на поглотительные свойства активного угля

Таким образом, совокупность изученных зависимостей позволяет заключить, что рациональными условиями активации карбонизата фрагментов скорлупы косточек сливы можно считать удельный расход водяного пара 15 г/г, интенсивность нагрева 15°С/мин до 850°С и длительности изотермической выдержки при этой температуре 60 мин.

Ряд свойств полученного в этих условиях активного угля сопоставлен с аналогичными усредненными показателями сырья и продукта его пиролиза, установленных с различной точностью, в таблице 18.

Таблица 18 – Сравнение технических показателей активного угля и его прекурсоров

Объект	Размер зерен, мм	Насыпная плотность, кг/дм ³	Содержание, %		Прочность при истирании, %	Выход к сырью, %
			влаги	золы		
Сырье	3-5	0,59	6,96	1,35	99,96	-
Карбонизат	3-5	0,30	1,90	2,67	98,02	31,60
Активный уголь	3-5	0,24	1,71	3,56	90,00	23,00

Данные таблицы 18 указывают на закономерные в последовательности «сырье-карбонизат-активный уголь» сокращения показателей насыпной плотности, прочности при истирании и выхода целевого продукта при практическом сохранении размеров зерен наряду с увеличением зольности.

В таблице 19 сопоставлены показатели пористой структуры и поглотительной способности целевых продуктов охарактеризованных операций термической переработки сырья.

Таблица 19 – Сравнение показателей пористой структуры и адсорбционных свойств полученных углеродных адсорбентов

Углеродный адсорбент	Значения показателей					
	V_{Σ} , см ³ /Г	V_{sH_2O} , см ³ /Г	V_{sCCl_4} , см ³ /Г	$V_{sC_6H_6}$, см ³ /Г	J_2 , %	МГ, мг/Г
Карбонизат	0,68	0,09	0,06	0,18	77,2	3,5
Активный уголь	0,92	0,19	0,34	0,37	86,7	152,0

Данные таблицы 19 указывают на возрастание в активном угле по сравнению с карбонизатом суммарного объема пор в 1,3 раза, объема микропор (V_{sH_2O}) в 2,1 раза и объема сорбирующих пор по C_6H_6 более чем в 2 раза, сопровождаемое некоторым увеличением поглощения йода и значительным ростом адсорбции красителя метиленового голубого.

Элементный состав органической компоненты активного угля в воздушно-сухом состоянии сопоставлен с таковым сырья и охарактеризованного выше карбонизата в таблице 20.

Таблица 20 – Элементный состав сырья и продуктов его переработки

Объект	Содержание, % масс.			
	С	О*	Н	N
Сырье	52,51	51,47	5,76	0,26
Карбонизат	85,37	10,20	3,99	0,44
Активный уголь	94,30	2,82	2,35	0,53

*по разности

Выход активного угля по отношению к карбонизату составляет 75,00 % (23,83 % к сырью).

Внешний вид полученного активного угля, поверхность зерен которого в отличие от таковой карбонизата имеет матовый оттенок, характеризует рисунок 27.



Рисунок 27 – Фото массива фрагментов активного угля

Охарактеризованные сведения позволяют классифицировать полученный активный уголь как весьма прочный зерненный адсорбент с долей сорбирующих пор на уровне 40 % от суммарного объема. Сравнение его с активным углем на базе растительного сырья в виде косточек фруктов и оливок, полученным схожим путем нагрева сырья в среде пирогазов в отсутствие доступа кислорода с темпом 10-20 °С/мин и выдержкой при конечной температуре пиролиза 20-30 мин, а также последующего парогазового активирования [82], позволяет констатировать близкие величины прочности, но несколько меньшие показатели суммарной пористости, составляющие для сопоставляемого образца [82] 87-90 % и 0,68-0,76 см³/г соответственно.

Из скорлупы косточек абрикосов, слив, персиков влажностью 12-20 %, измельченной до размера зерен 1,0-1,5 мм, в работе [83] путем пиролиза под давлением 15-22 МПа при 350-400 °С и последующей обработки парогазовой

смесью получены активные угли с существенно большей, чем у охарактеризованного активного угля на основе фрагментов оболочек косточек сливы, степенью обгара (60-75 %) и, напротив, меньшей прочностью при истирании (65-80 %). В этой работе отмечено, что угли на базе различных скорлуп характеризуют весьма высокая химическая устойчивость, что обеспечивает возможность их многократной регенерации и повышенная механическая прочность при высокой пористости (0,8-1,1 см³/г). Их насыпная плотность составляет 0,4-0,6 г/см³, величина V_{SC6H6} , – 0,6-0,8 см³/г, объемы микро- и мезопор – 0,35-0,45 и 0,5-0,8 см³/г соответственно.

Широкий набор косточковых отходов переработки абрикоса, вишни, черешни, сливы, винограда и персика наряду со скорлупой орехов использован в работе [84] для получения активных углей различными приемами парогазовой активации карбонизатов. Качество полученных адсорбентов количественно оценено показателями удельной поверхности и поглощения МГ. Лучшим из полученных по величине удельной поверхности (около 600 м²/г) оказался уголь на базе абрикосовых косточек с весьма низким по сравнению с полученным в настоящей работе углем выходом, составляющим 10,1 %.

СЭМ-фотоснимки поверхности активного угля представлены на рисунке 28, а данные рисунка 29 характеризуют ее атомные спектры в произвольно выбранных ее точках.

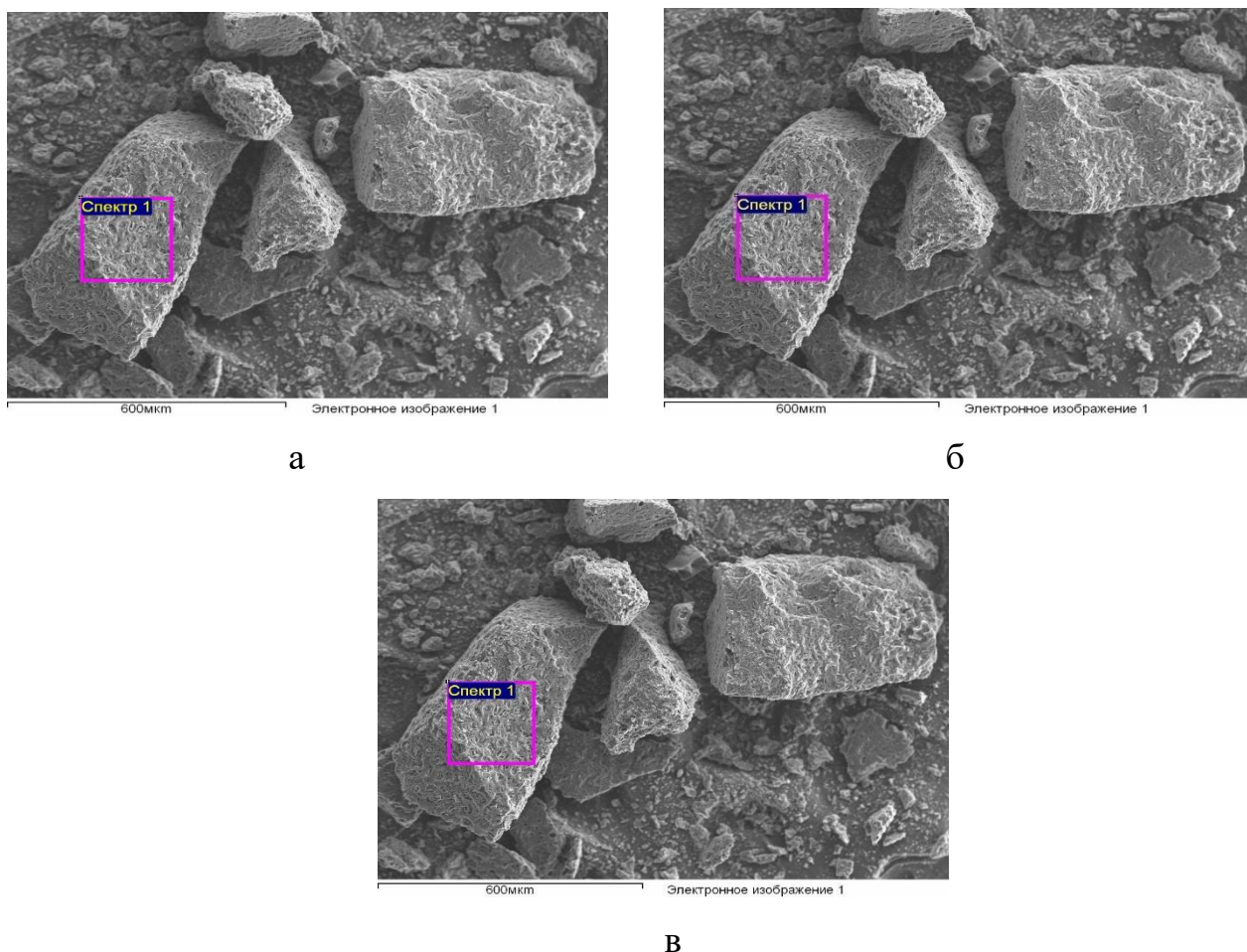
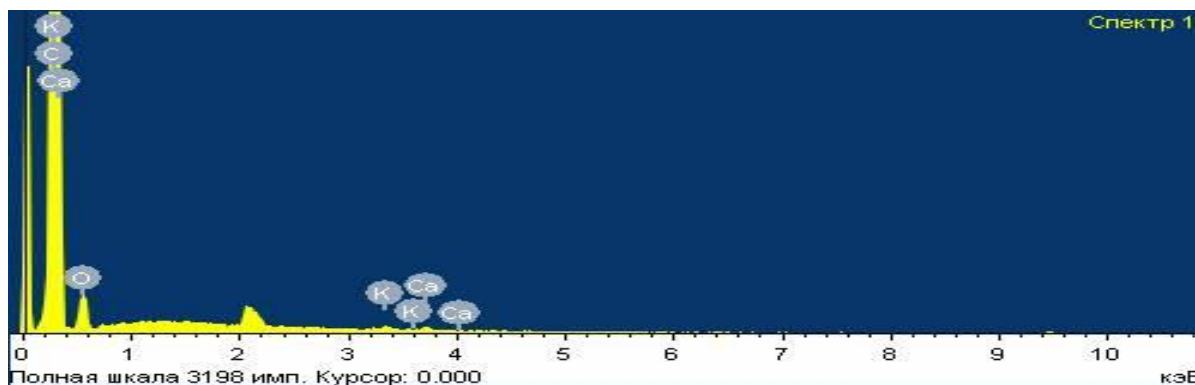
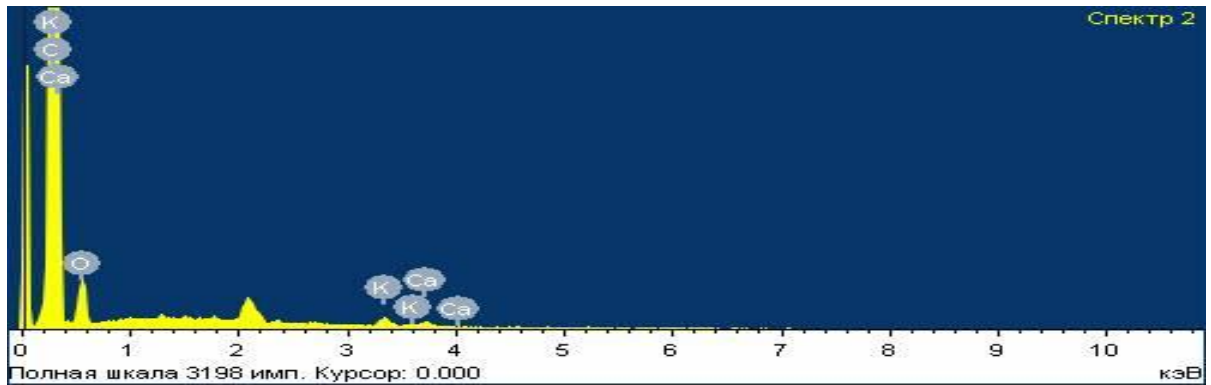


Рисунок 28 – СЭМ-фото поверхности фрагмента активного угля с обозначением точек определения элементного состава

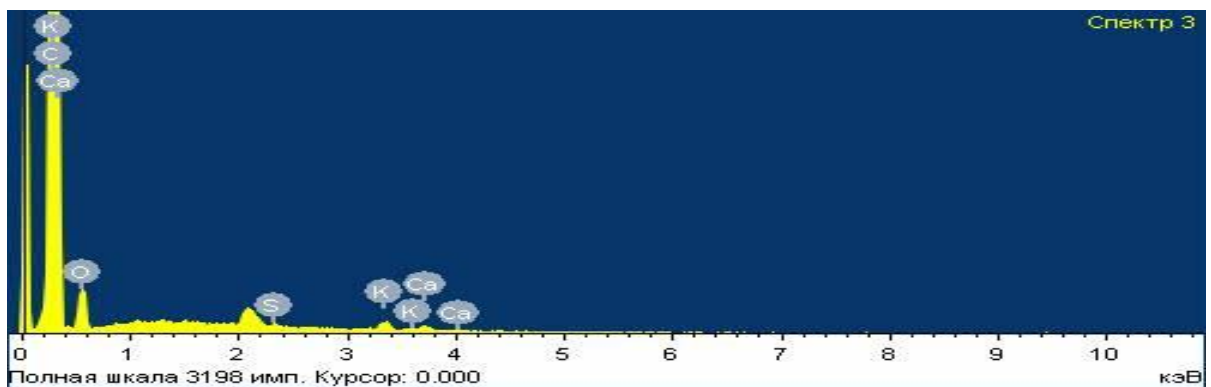
Сопоставление данных рисунков 17 и 28 позволяет заключить заметные изменения структуры поверхности активного угля относительно таковой его прекурсора – карбонизата. Поры, четко выраженные для карбонизата, у активного угля имеют как бы оплавленные внешние контуры с отдельными проявлениями увеличения размеров.



а



б



в

Рисунок 29 – Спектры состава отдельных точек поверхности активного угля согласно рисунку 28

Результаты выполненных определений элементного состава поверхности активного угля сведены в таблицу 21.

Таблица 21 – Показатели элементного состава поверхности активного угля в еепроизвольных точках

Элемент	Содержание в % по массе согласно спектру №:			Среднее значение
	1	2	3	
С	94,43	93,07	93,04	93,51
О	5,28	6,35	6,22	5,95
К	0,13	0,36	0,34	0,28
Са	0,16	0,22	0,40	0,26
Итого	100	100	100	100

Близость величин содержания углерода и кислорода, приведенных в таблицах 20 и 21, позволяет констатировать вероятную одинаковость распределения элементов органической части как в объеме фрагментов активного угля, так и на их поверхности.

Как и пиролиз сырья, процесс активации полученного карбонизата водяным паром сопровождается образованием конденсата и газов, не конденсирующихся при комнатной температуре. Материальный баланс операции активации характеризуют данные таблицы 22.

Таблица 22 – К оценке материального баланса процесса активации

Статьи прихода	г	Статьи расхода	г
Карбонизат	40	Активный уголь	30
Водяной пар	450	Конденсат	425
		Неконденсирующиеся газы	35*
Итого:	490	Итого:	490
Статьи прихода	% масс.	Статьи расхода	% масс.
Карбонизат	8,16	Активный уголь	6,12
Водяной пар	91,84	Конденсат	86,73
		Неконденсирующиеся газы	7,15
Итого:	100,00	Итого:	100,00

*по разности

Изученные структурно-адсорбционные показатели активного угля, полученного из скорлупы косточек сливы (СКС), сопоставлены в таблице 23 с таковыми других активных углей на древесной основе по данным работ [25, 85-96].

Таблица 23 – Некоторые показатели активных углей на базе древесного сырья

Марка активного угля	V_{Σ} , см ³ /г	$V_{ми}$, см ³ /г	$V_{ме}$, см ³ /г	Удельная поверхность, м ² /г	I_2 , мг/г	П, %	W, %	А, %
СКС	0,92	0,19	0,37	600-800	860	90	1,7	3,6
БАУ-А,	1,65-1,80	0,22	0,08	400-600	650	60	10	6-10
ДАК	1,4	-	-	730-800	300	-	10	6
СКО	*	*	-	≥850	≥900	>70	1-10	2-8

*отношение $V_{ми}$ к V_{Σ} 0,65-0,85; П, W и А – величины прочности при истирании, содержания влаги и золы соответственно

Данные таблицы 23 позволяют характеризовать активный уголь СКС, как поглотитель с развитой мезопористой структурой, доля микропор которого в общей пористости (более 20 %) превосходит таковую угля марки БАУ на основе березовой древесины (около 13 %), но весьма значительно (в 3-4 раза примерно) меньше этого показателя активных углей на основе скорлупы орехов кокосовой пальмы (65-85 %). Наряду с этим активный уголь СКС превосходит БАУ по величинам $S_{уд}$, поглощения йода и прочности, несколько уступая первым двум из этих показателей большинству активных углей на базе кокосовой скорлупы.

Таким образом, изложенное позволяет заключить, что активный уголь, полученный в настоящей работе из фрагментов скорлупы косточек сливы, может являться конкурентоспособной продукцией при организации его производства.

3.4. Исследование поглотительных свойств и пористой структуры полученных углеродных адсорбентов

Потенциально возможное практическое использование полученных целевых продуктов охарактеризованной переработки рассматриваемых отходов требует оценки ряда их значимых показателей.

3.4.1. Определение ионообменной способности

Некоторые активные угли, полученные из отходного растительного сырья, как и соответствующие карбонизаты, характеризует определенная ионообменная способность, обеспечивающая в ряде случаев принципиальную возможность их использования для извлечения ионов тяжелых металлов из различных водных растворов [9, 37, 46, 53, 97, 98]. В этой связи в работе проведена оценка статической обменной емкости (СОЕ) полученных углеродных адсорбентов, выполненная в соответствии с [72] с использованием просто осуществляемого приема нейтрализации поверхностных групп щелочью и кислотой (в статических условиях при приведении в состояние равновесия 100 см³ 0,1 н водных растворов NaOH и HCl с 1 г сорбента с последующим обратным титрованием не прореагировавших реагентов). Результаты этой оценки отражают данные таблицы 24.

Таблица 24 – К определению ионообменных свойств карбонизата (числитель) и активного угля (знаменатель)

Использованный раствор	Показатель			
	Нормальность раствора		Величина СОЕ, мг-экв/г	
	начального	конечного	анионо-обменная	катионо-обменная
NaOH	0,100/0,100	0,100/0,100	-/-	0/0
HCl	0,100/0,100	0,090/0,084	1,0/1,6	-/-

Из данных таблицы 24 следует, что полученные из фрагментов оболочек косточек сливы углеродные адсорбенты лишены катионообменной способности, но демонстрируют анионообменную СОЕ, равную 1 мг-экв/г для карбонизата и 1,6 мг-экв/г для активного угля. Таким образом, их использование для извлечения из водных растворов и, в частности, из производственных сточных вод большинства ионов тяжелых металлов практически бесперспективно.

3.4.2 Определение способности к выщелачиванию

При контакте с чистой (дистиллированной) водой и особенно с агрессивными (кислыми и щелочными) водными растворами, содержащими загрязняющие вещества, способные к фиксации различными, в том числе углеродными адсорбентами, практически важны вопросы вторичного загрязнения обрабатываемых сред этими адсорбентами и особенно таковыми, полученными из производственных отходов. Наиболее простые приемы такой оценки обычно связаны с установлением величин выщелачивания (растворимости) данных материалов в соответствующих растворах. В настоящем исследовании с данной целью осуществлены контакты полученных углеродных адсорбентов с дистиллированной водой в условиях недельного настаивания с последующим определением соответствующих сухих и прокаленных остатков. Результаты этих определений представлены в таблице 25.

Таблица 25 – К определению величин сухого и прокаленного остатков (навеска адсорбента 20 г, объем воды 1 л)

Углеродный адсорбент	Величина остатка, мг/л	
	сухого	прокаленного
Карбонизат	74	31
Активный уголь	50	22

Данные таблицы 25 свидетельствуют о закономерном сокращении загрязнения дистиллированной воды при переходе от продукта менее жесткой

термической обработки оболочек косточек сливы (карбонизата) к материалу более жесткого термического воздействия – активному углю. Величины рН водных вытяжек характеризуют значения, составляющие ~5 для карбонизата и ~6 для активного угля.

3.4.3 Оценка параметров пористой структуры полученных углеродных адсорбентов методом низкотемпературной адсорбции азота

Установление параметров пористой структуры полученных углеродных адсорбентов осуществлено с привлечением метода низкотемпературной адсорбции ими азота специализированном оборудовании ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Рисунок 30 характеризует изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота карбонизатом, полученным из скорлупы косточек сливы.

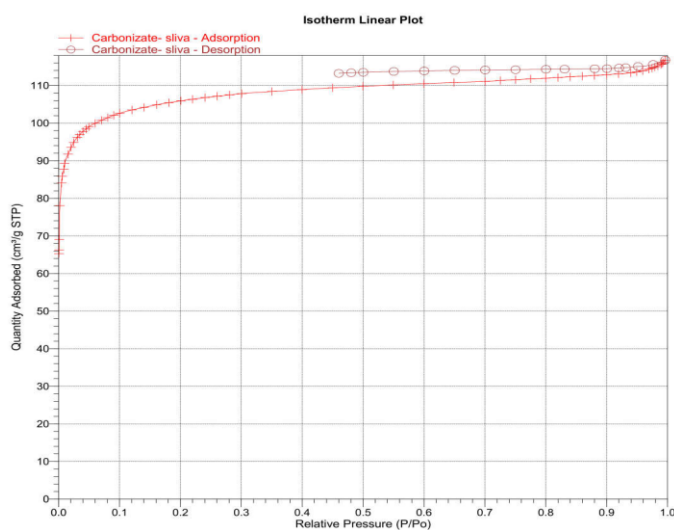


Рисунок 30 – Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота карбонизатом

Отражаемая рисунком 30 изотерма адсорбции характерна для адсорбентов первого структурного типа по классификации БДДТ (Брунауэра С., Деминга Л., Деминга У., Теллера Э.) [99] характеризующего преимущественно микропористые

твердые тела. Незамкнутая петля гистерезиса указывает на вероятность частичной хемосорбции азота карбонизатом [100].

Удельная поверхность карбонизата по БЭТ составляет 411,5 м²/г при величине удельной поверхности микропор (t-Plot) 388,3 м²/г (таковая, определенная с использованием уравнений Дубинина-Радушкевича и Дубинина-Астахова составляет 472,4 и 381,8 м²/г соответственно). Совокупный объем пор с размером между 1,7 и 300 нм, оцененный по адсорбционной (десорбционной) кривой, составляет 0,012 (0,005) см³/г. Предельный объем микропор равен 0,157 см³/г (t-Plot 0,154 см³/г).

Распределение объема пор карбонизата по размерам отражает информация рисунка 31.

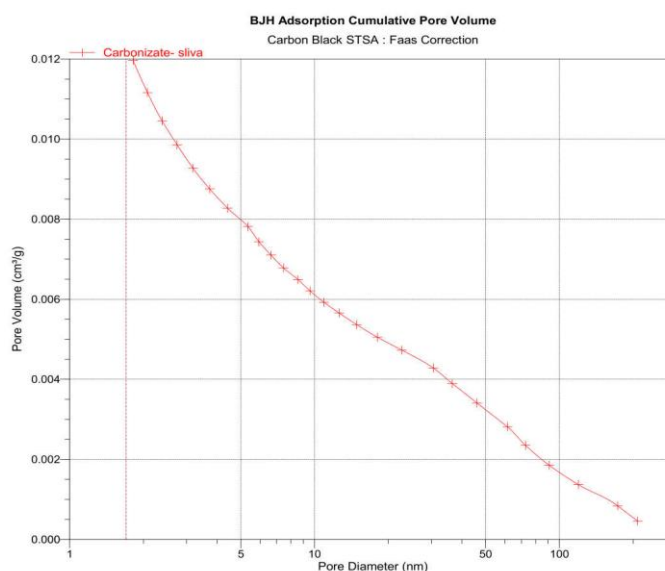


Рисунок 31 – Характер распределения объема пор карбонизата по диаметрам

Средний диаметр пор карбонизата согласно ВЖАdsorption составляет 6,11 нм, ВЖНDesorption – 9,57 нм.

Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота активным углем, полученным из скорлупы косточек сливы, представлены на рисунке 32.

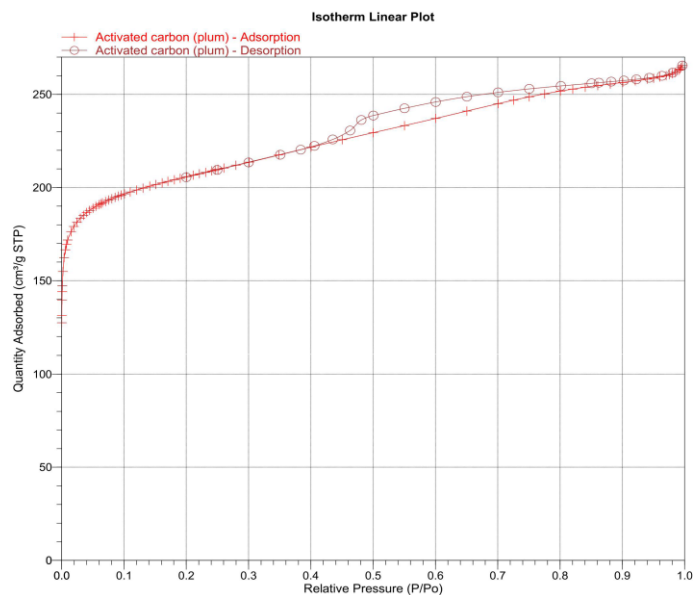


Рисунок 32 – Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота активным углем

Равновесие фаз, выражаемое рисунком 32, характеризует замкнутая петля гистерезиса, указывающая на физическую природу адсорбции и на ее обратимость. Удельная поверхность по БЭТ активного угля ($785,9 \text{ м}^2/\text{г}$) в 1,9 раза превышает таковую карбонизата. При этом величина $S_{\text{уд.ми}}$ ($619,4 \text{ м}^2/\text{г}$) (согласно t-Plot) возросла по отношению к таковой карбонизата в 1,6 раза, а эти же величины, определенные с использованием уравнений Дубинина-Радушкевича и Дубинина-Астахова, увеличившись примерно в 1,8 и 2,2 раза, достигли значений $846,66$ и $827,21 \text{ м}^2/\text{г}$ соответственно. Величины совокупного объема пор с размером между $1,7$ и 300 нм , оцененные по адсорбционной (десорбционной) кривой, составляющие для карбонизата $0,012$ ($0,005$) $\text{см}^3/\text{г}$, у активного угля равны $0,072$ ($0,074$) $\text{см}^3/\text{г}$, то есть существенно увеличены, свидетельствуя о развитии переходных пор. Размеры же пор существенно сократились с $6,11$ до $4,16 \text{ нм}$ (BJH Adsorption) и с $9,57$ до $3,53 \text{ нм}$ (BJH Desorption) при росте объема микропор с $0,157$ до $0,246 \text{ см}^3/\text{г}$, то есть в 1,57 раза. В целом рисунок 32 демонстрирует резкое увеличение поглощения азота, в котором существенная роль принадлежит мезопорам.

Распределение объема пор по размерам для активного угля отражает информация рисунка 33.

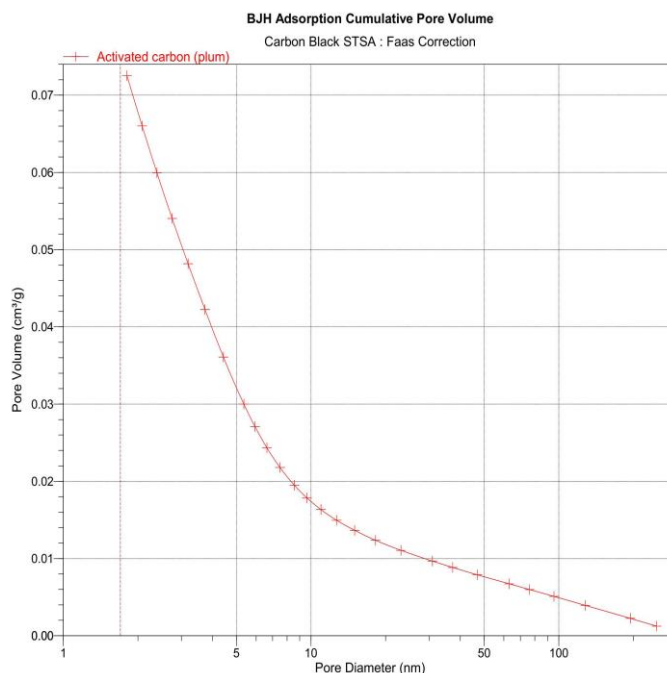


Рисунок 33 – Характер распределения объема пор активного угля по размерам

Сопоставление данных рисунков 31 и 33 позволяет констатировать существенное изменение характера зависимости объема пор от диаметра при переходе от карбонизата к активному углю. Кривая этой зависимости трансформируется от близкой к линейной до выражено выгнутой по отношению к оси абсцисс, свидетельствуя о сокращении объема переходных пор (как малых, так и больших размеров) и, как следствие, о совершенствовании пористой структуры целевого продукта.

3.5 Побочные продукты операций пиролиза и активации

3.5.1 Конденсат пиролиза

Конденсат пиролиза скорлупы косточек сливы представляет собой темную жидкость с неприятным запахом плотностью $\sim 1,1 \text{ кг/дм}^3$. Как конденсат пиролиза, так и конденсат активации водяным паром целевого продукта пиролиза

подвергали перегонке на песчаной бане. В обоих случаях стеклянная колба с конденсатом была снабжена притертой пробкой с фиксированным в ней ртутным термометром и боковым штуцером, оснащенным водяным холодильником. Продукты погона через аллонж холодильника аккумулировали в мерные цилиндры.

Перегонку конденсата пиролиза на песчаной бане (при потере этого продукта в размере ~6,3 % масс.) иллюстрируют в виде материального баланса этой операции показатели таблицы 26. В соответствии с ним в составе конденсата преобладает не имеющая запаха прозрачная вода желтой окраски с величиной рН примерно 3 (около 57 % масс.). Вторым продуктом является горючий черно-коричневый смолоподобный и упругий при комнатной температуре остаток, составляющий приблизительно 37 % масс. конденсата, характеризующийся точкой плавления около 77°C и плотностью, близкой 1,1 кг/дм³.

Таблица 26 – Материальный баланс перегонки конденсата пиролиза

Приход:	г	% масс.	Расход:	г	% масс.
Конденсат	35,82	100	Пары воды с температурой ~100 °С	20,30	56,67
			Смоляной остаток	13,25	36,99
Итого:	35,82	100	Итого:	33,55	93,66

Некоторые уточняющие результаты наблюдения перегонки конденсата пиролиза представлены в таблице 27.

Таблица 27 – Некоторые показатели перегонки конденсата пиролиза

Показатель	Объект		
	Конденсат	Первый погон	Остаток
Агрегатное состояние при 20°C	жидкость	жидкость	смола
Цвет	темный	желтый	черно-коричневый
Прозрачность	нет	нет	да
Плотность, кг/дм ³	1,1	1,07	1,1
Величина рН	н/о	~3	н/о
Запах	резкий неприятный	нет	нет
Горючесть	нет	нет	да

н/о – не определено

Таким образом, большую половину массы конденсата пиролиза СКС представляет водяной конденсат, содержащий органические соединения, на что указывает его желтая окраска. В составе подобных конденсатов, судя по литературным данным [101, 102], обычно содержатся многочисленные вещества, выделение которых (или их производных) может в определенных условиях представлять коммерческий интерес. Тем не менее, установление как качественного, так и количественного составов названного погона конденсата пиролиза сопряжено со значительными временными и материальными затратами, полагаемыми автором мало рациональными на этапе разработки технологических основ характеризуемой технологии.

3.5.2 Конденсат процесса активации

Конденсат процесса активации представляет собой имеющую очень слабо выраженный желтоватый оттенок (практически бесцветную) воду плотность 1 кг/дм³ с величиной рН, близкой 6,5. Его перегонка на песчаной бане с потерей 5 % об. позволила получить две фракции: 1) в интервале температур 99,5-100 °С погон имеет выход 44,5 % об., желтоватый цвет и величину рН около 8; 2) при 100-105 °С собранный конденсат с объемным выходом 50,5 % прозрачен и бесцветен с показателем рН примерно 7. Ряд показателей этой перегонки охарактеризован в таблицах 28 и 29.

Таблица 28 – Материальный баланс перегонки конденсата процесса активации карбонизата водяным паром

Приход:	мл	% об.	Расход:	мл	% об.
Конденсат	100	100	Конденсат паров воды с температурой 99,5-100 °С	44,5	44,5
			Конденсат паров воды с температурой 100-105 °С	50,5	50,5
Итого:	100	100	Итого:	95,0	95,0

Таблица 29 – Некоторые показатели перегонки конденсата стадии активации

Показатель	Объект		
	Конденсат	Погон 99,5-100 °С	Погон 100-105 °С
Агрегатное состояние при 20 °С	жидкость	жидкость	жидкость
Цвет	слабый желтоватый	желтоватый	нет
Прозрачность	да	да	да
Плотность, кг/дм ³	~1,0	1,07	1,0
Величина рН	~6,5	~8	~7
Запах	нет	нет	нет
Горючесть	нет	нет	нет

Согласно охарактеризованным выше данным материального баланса операции активации при производстве из отходов в виде СКС 200 тонн в год активного угля ежесуточный объем конденсата процесса активации может достигать 10 м³. При отсутствии возможных потребителей такие, по существу, сточные воды не нуждаются в нейтрализации перед сбросом в поверхностные водоемы или на рельеф местности, но требуют очистки от органических, в том числе окрашивающих, соединений с использованием, в частности, активных углей собственного производства.

3.5.3 Газы пиролиза

Выход газов пиролиза скорлупы косточек сливы составляет существенную величину от массы перерабатываемого сырья (17,5 % масс., таблица 13). С целью примерной оценки неконденсирующихся при комнатной температуре газов пиролиза, оцененных в таблице 13 по разности, и в связи с отсутствием экспериментально определенных данных об их составе выполнен с привлечением литературных данных [101] и результатов специально проведенного эксперимента ориентировочный расчет их массы.

По результатам пиролиза в указанных выше рациональных условиях навески сырья массой 30 г объем неконденсируемых газов составил 5,42 л (при 22

°С и 748 мм рт. ст.). При допущении равенства объемов компонентов, входящих согласно [101] в их состав (H_2 , CH_4 , CO , CO_2), каждый из них при нормальных условиях занимает объем 1,234 л. Следовательно, массы этих газов составляют 0,11 г для H_2 , 0,88 г для CH_4 , 1,54 г для CO и 2,42 г для CO_2 , а в сумме 4,95 г.

Таким образом, итоги выполненной оценки весьма удовлетворительно согласуются с охарактеризованными выше данными (таблица 13), свидетельствуя о принципиальной возможности использования принятых допущений. Свойственная газам пиролиза растительного сырья и, в частности, характеризующимся отходам, горючесть определяет возможность их использования в качестве топлива, в первую очередь для компенсации энергетических потребностей собственно пиролиза.

3.5.4 Газы активации

Выход неконденсируемых газов процесса активации целевого продукта пиролиза скорлупы косточек сливы не столь существен, как газов пиролиза. Его величина примерно равна 7,1 % от суммарной массы использованных карбонизата и водяного пара, как об этом свидетельствуют данные таблицы 22, в которой он оценен по разности. С целью такой же, как и в случае пиролиза, приблизительной оценки газов активации, неконденсирующихся при комнатной температуре, и по той же причине в работе с привлечением литературных данных [2, 5] и результатов специально выполненного в указанных выше рациональных условиях исследования проведен ориентировочный расчет их массы.

Согласно результатам названного исследования, характеризующимся данными таблицы 30, при активации навески карбонизата массой 12 г объем неконденсируемых газов составил 5,46 л (при 22 °С и 750 мм рт. ст.).

Таблица 30 – Сопоставление статей прихода и расхода в процессе активации карбонизата водяным паром

Статьи прихода	г	Статьи расхода	г
Карбонизат	12	Активный уголь	9
Водяной пар	140	Конденсат	132
		Неконденсирующиеся газы	11*
Итого:	152	Итого:	152
Статьи прихода	% масс.	Статьи расхода	% масс.
Карбонизат	7,89	Активный уголь	5,92
Водяной пар	92,11	Конденсат	86,84
		Неконденсирующиеся газы	7,24
Итого:	100,00	Итого:	100,00

*по разности

При использовании данных [2, 5] относительно состава неконденсируемых газов активации водяным паром углеродных материалов можно допустить, пренебрегая низким содержанием в них суммы O_2 , CO и CH_4 (~3,7 % об.), что они представлены лишь азотом, углекислым газом и водородом. При этом информация, заимствованная из [5] в виде данных таблицы 2.1, позволяет констатировать, что в названных газах N_2 , CO_2 и H_2 содержатся в количестве 62,34, 18,44 и 19,22 % об. соответственно. Элементарные расчеты указывают, что их суммарная масса в названном объеме (5,46 л) не превышает 6,3 г, что не соответствует данным ни таблицы 30, ни таблицы 22 и указывает на ошибочность охарактеризованного подхода к выполнению данной оценки. Следует отметить, что согласно [5] газы активации сжигают (обезвреживают) в отдельной топке в кислороде воздуха, используя тепло образующихся дымовых газов для нагрева печи активации.

3.6 Оценка эффективности активного угля в решении прикладных задач

Испытания полученных адсорбентов на реальных объектах обеспечивают наиболее достоверную информацию об эффективности их использования с конкретными целями. В настоящей работе такие исследования проведены применительно к решению задач рекуперации паров летучих органических

растворителей (ЛОР), очистки водных растворов от фенола, ансамбля растворенных углеводородов, ионов тяжелых металлов и плавающих нефтепродуктов.

3.6.1 Исследование кинетики и равновесия адсорбции паров летучих органических растворителей

Эффективность использования полученного в работе активного угля в решении задач рекуперационной очистки воздуха от паров ЛОР оценена с использованием паровоздушных смесей н-бутанола и бензола. В таблице 31 охарактеризована кинетика поглощения паров бутанола этим адсорбентом.

Таблица 31 – Кинетика адсорбции при 20°C паров н-бутанола зернами фракции 3-5 мм активного угля паровой активации [удельный расход ПВС 2,5 л/(мин·см²)]

Время, мин.	Величина поглощения, а (мг/г) при р/р _с :			
	0,3	0,5	0,8	1,0
0	0	0	0	0
5	12,8	25,3	38,4	46,4
10	19,3	38,4	54,5	78,5
15	23,4	46,4	70,5	92,8
20	27,2	54,4	78,5	109
25	30,4	60,8	94,5	120
30	35,2	70,5	126,5	132
35	37,6	75,2	134,5	142
40	40,0	78,4	140,9	150
45	41,6	83,3	142,5	158
50	43,2	86,5	155,3	166
55	45,6	89,6	155,3	172
60	48,0	89,6	155,3	177
65	48,0	89,6	155,3	177
70	48,0	89,6	155,3	177

Рисунок 34 наглядно отражает кинетику адсорбции паров этого растворителя характеризуемым активным углем.

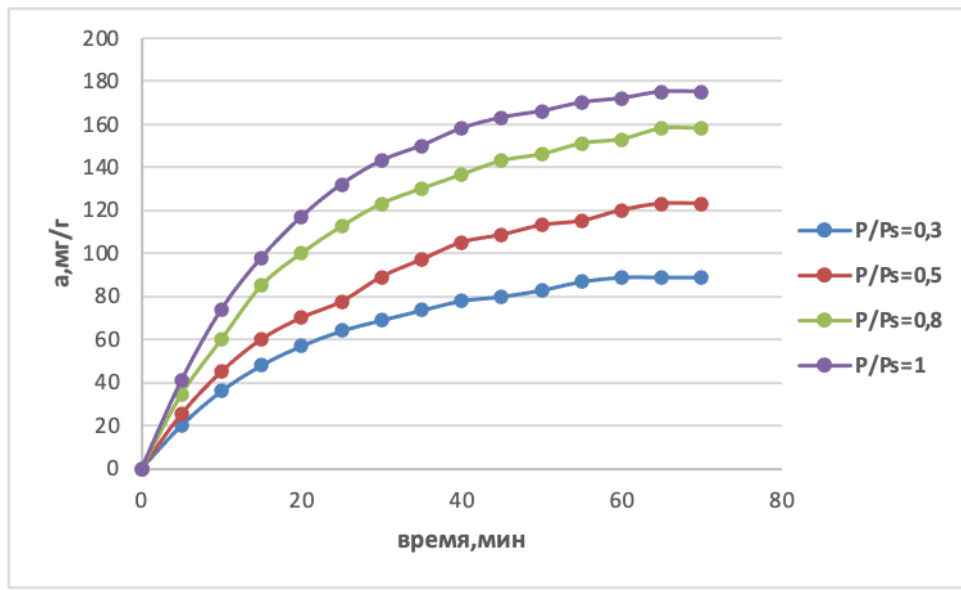


Рисунок 34 – Кинетика адсорбции при 20°C паров н-бутанола активным углем паровой активации на базе скорлупы косточек сливы при различных P/Ps

Формальное описание кривых рисунка 34 возможно с использованием следующих уравнений, в которых величина адсорбции (а) имеет размерность мг/г, а время τ - минут: $a = 175 \cdot [1 - \exp(-0,053 \cdot \tau)]$ для P/Ps = 1; $a = 158 \cdot [1 - \exp(-0,05 \cdot \tau)]$ для P/Ps = 0,8; $a = 123 \cdot [1 - \exp(-0,051 \cdot \tau)]$ для P/Ps = 0,5; $a = 89 \cdot [1 - \exp(-0,052 \cdot \tau)]$ для P/Ps = 0,3.

Охарактеризованные в таблице 31 и на рисунке 34 результаты, полученные в условиях устранения влияния внешней диффузии на скорость процесса, свидетельствуют о значительной длительности предельного насыщения адсорбента, практически независимой от содержания поглощаемого компонента в паровоздушной смеси. Время установления равновесия составило примерно 60 мин.

Построенная на основании охарактеризованных данных изотерма адсорбции паров бутанола полученным на базе скорлупы косточек сливы активным углем паровой активации представлена на рисунке 35.

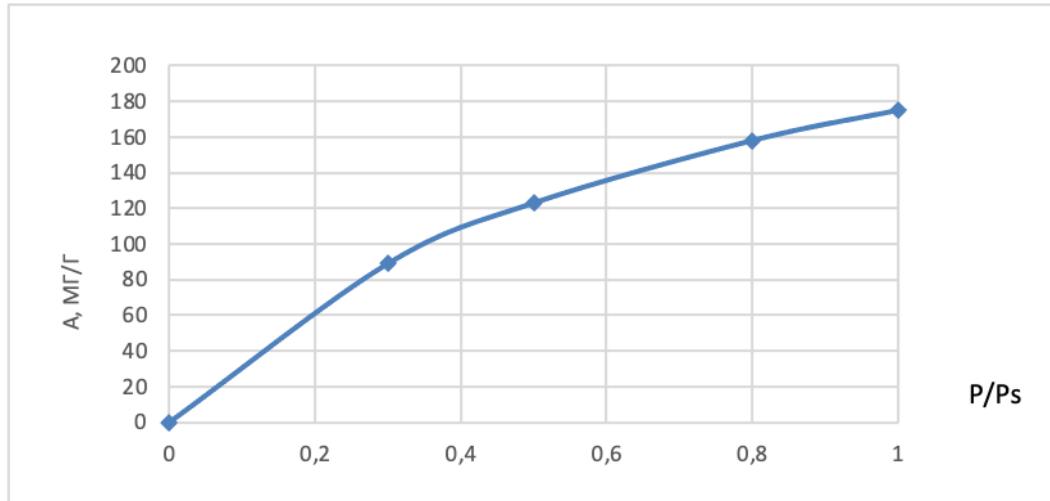


Рисунок 35 – Изотерма адсорбции паров бутанола на активном угле паровой активации при 20°C

Представленную на рисунке 35 кривую хорошо аппроксимирует формально привлекаемое уравнение $A = 175 \cdot (P/P_s)^{0.41}$. Привлечение для описания характеризуемого равновесия математического аппарата соответствующих теорий адсорбции [2, 5, 8] позволило установить, как это иллюстрируют данные рисунка 36, лучшую пригодность для этой цели уравнения Ленгмюра:

$$a = a_m b p / (1 + b p),$$

где a – текущая величина поглощения (моль/г); a_m – емкость монослоя, b – константа адсорбционного равновесия; p – давление.

Это уравнение может быть преобразовано к следующему виду [8]:

$$1/a = 1/a_m + 1/(a_m \cdot b \cdot p).$$

Линейность изотермы в координатах последнего уравнения является неизменным условием правомерности использования теории мономолекулярной адсорбции И. Ленгмюра к описанию равновесия в характеризуемой системе, как об этом свидетельствуют данные рисунка 36.

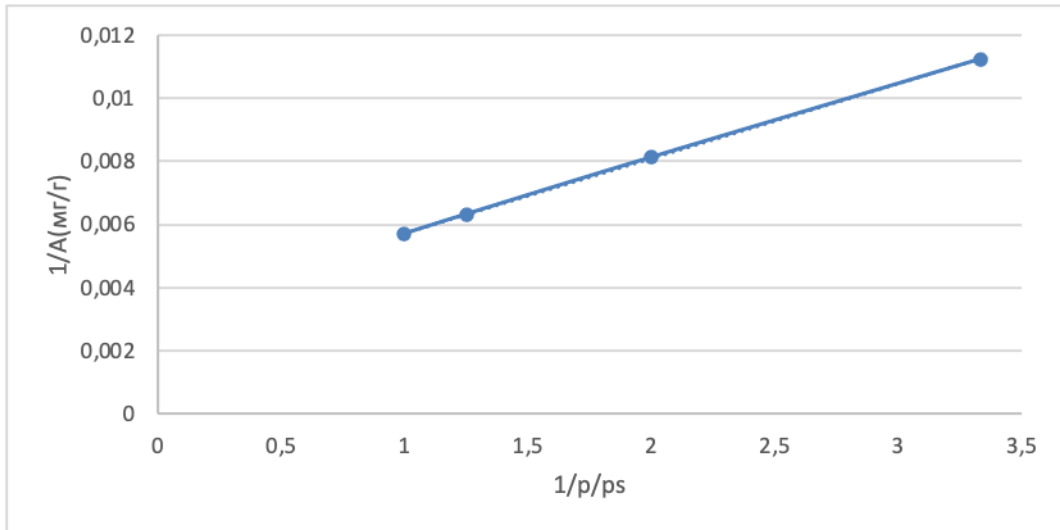


Рисунок 36 – Изотерма адсорбции бутанола при 20 °С активным углем на базе скорлупы косточек сливы в координатах линейной формы уравнения Ленгмюра

Охарактеризованную на рисунке 36 зависимость отражает уравнение

$$y = 0,0024x - 0,0034, R^2 = 0,9999$$

Испытания возможности использования полученного активного угля в циклическом режиме эксплуатации при рекуперации паров ЛОР выполнены на примере улавливания им паров бензола с термической регенерацией насыщенного адсорбента при 150 °С и повторным использованием после охлаждения. Результаты этих экспериментов представлены в таблице 32, данные которой с целью наглядности дублированы в графическом виде на рисунке 37.

Таблица 32 – Характеристика угля паровой активации при его циклическом использовании для фиксации паров бензола из воздуха при $P/P_s = 1$ и термической регенерации

Стадия адсорбции	Адсорбция при $p/p_s = 1$, см ³ /г (мг/г)
1	0,39 (316)
2	0,37 (300)
3	0,35 (283)
4	0,33 (267)
5	0,29(251)
6	0,27 (235)
7	0,25 (202)

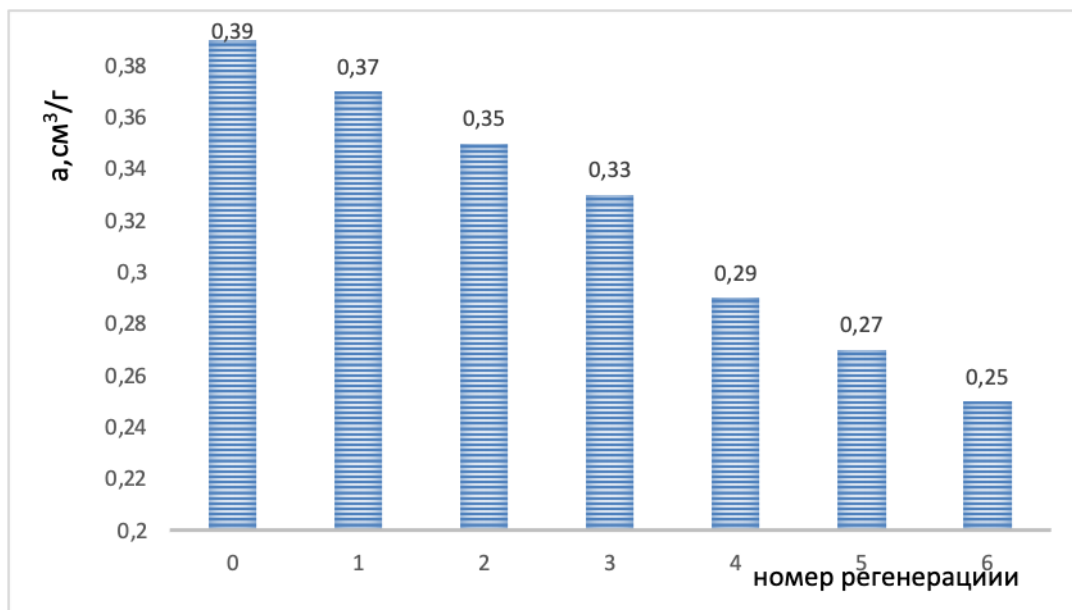


Рисунок 37 – Эффективность циклического использования активного угля паровой активации при улавливании паров бензола из его смеси с воздухом при 20 °С и $p/p_s = 1$

Таким образом, данные зависимостей, охарактеризованных в таблицах 31 и 32 и на рисунках 34, 35 и 37, свидетельствуют о хороших эксплуатационных свойствах активного угля, полученного из скорлупы косточек сливы, и потенциальной возможности его использования в процессах очистки воздуха от органических загрязняющих веществ, в частности, в решении задач рекуперации паров ЛОР из их ПВС.

Сопоставление эффективности циклического использования активного угля паровой активации на базе СКС с таковым других активных углей на древесной основе, приведенное на рис. 38, свидетельствует в пользу этого заключения.

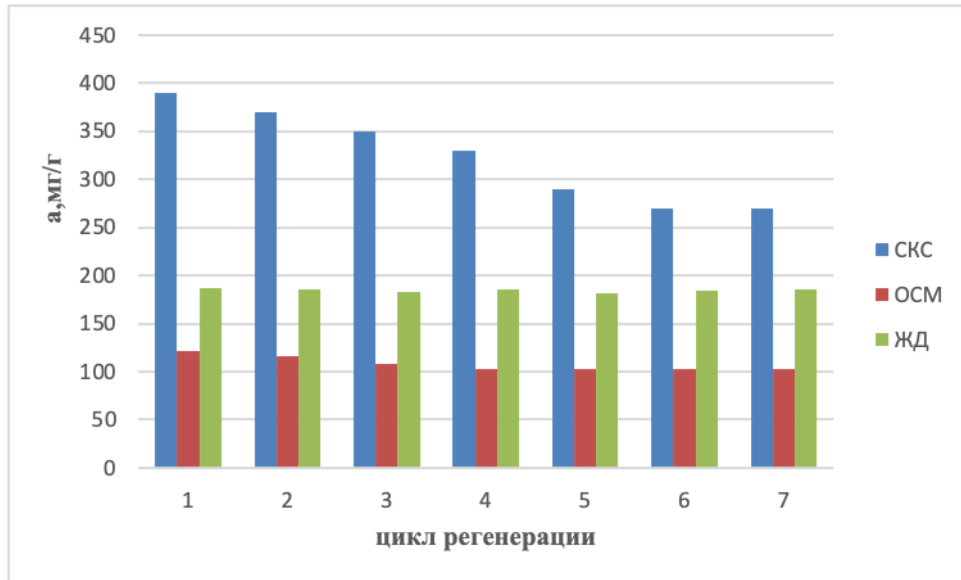


Рисунок 38 – Сопоставительная эффективность циклического улавливания паров ЛОР при $P/P_s = 1$ из их смесей с воздухом в схожих условиях контакта фаз активными углями на древесной основе: СКС-бензол, ОСМ- и ЖД-бутанол

3.6.2 Очистка воды от фенола

Доля потребления активных углей в процессах водоочистки составляет около 1/3 их мирового производства. Одной из их важнейших функций в технологиях этой ориентации является извлечение из воды фенолов и их производных [7, 103, 104].

В выполняемых автором исследованиях, как отмечено выше, обнаружена способность полученных активных углей к эффективному извлечению фенола низких концентраций из его водных растворов. В этой связи с привлечением лаборатории активных углей, эластичных сорбентов и катализаторов АО «ЭНПО «Неорганика» (г. Электросталь), имеющей большой опыт в области углеадсорбционной водоподготовки и водоочистки, выполнен цикл исследований данной направленности с использованием образцов активного угля на базе скорлупы косточек сливы, полученных в виде зерен с размером 2-3 мм в условиях, охарактеризованных в таблице 33.

Таблица 33 – Условия получения образцов активных углей

Операция и ее параметр	Значения режимных параметров для образцов:		
	1	2	3
Карбонизация:			
Скорость нагревания, °С/мин	10	15	12,5
Предельная температура, °С	600	650	700
Длительность выдержки, мин	20	30	25
Активация водяным паром:			
Предельная температура, °С	800	920	900
Степень обгара, %	15	20	18

Для исследований использован раствор в воде фенола концентрацией 0,01 мг/л. Условия выполненных экспериментов составляли: доза угля 1 г на 1 л названного раствора и время контакта фаз 30 мин. Остаточное (равновесное) содержание фенола в растворе определяли после разделения фаз с использованием жидкостного хроматографа «Милихром 5-6». Итоги этих определений позволили констатировать, что остаточное содержание фенола составило 0,0080, 0,0083 и 0,0077 мг/л при использовании образцов 1, 2 и 3 соответственно, что существенно превосходит результат применения с данной целью обнаруженного патентным поиском прототипа [105], составляющий 0,018 мг/л.

3.6.3 Очистка стока АО «Москокс»

При обработке образца сточной воды АО «Москокс», отобранного на изливе транспортирующего ее коллектора, зернами фракции 0,25–0,5 мм активного угля на основе скорлупы косточек сливы с привлечением наиболее в настоящее время экспрессивного, но не специфичного метода определения ООУ - общего органического углерода (ТОС–Totalorganiccarbon) [106, 107], получены результаты, представленные в таблице 34.

Таблица 34 – Кинетика очистки стока № 1 АО «Москокс» различными дозами активного угля на базе скорлупы косточек сливы (20 °С, $Re_M = 9980$)

Время контакта фаз, мин.	Содержание ОУ (мг/л) при дозе адсорбента в г/л		
	0,1	0,2	0,3
0	90	90	90
1	55	54	53
5	40	37	35
10	38	33	28,5
15	35,7	30	25,4
20	41	36	32
30	48	43	39

Наглядное восприятие данных таблицы 34 обеспечивают графические зависимости рисунка 39.

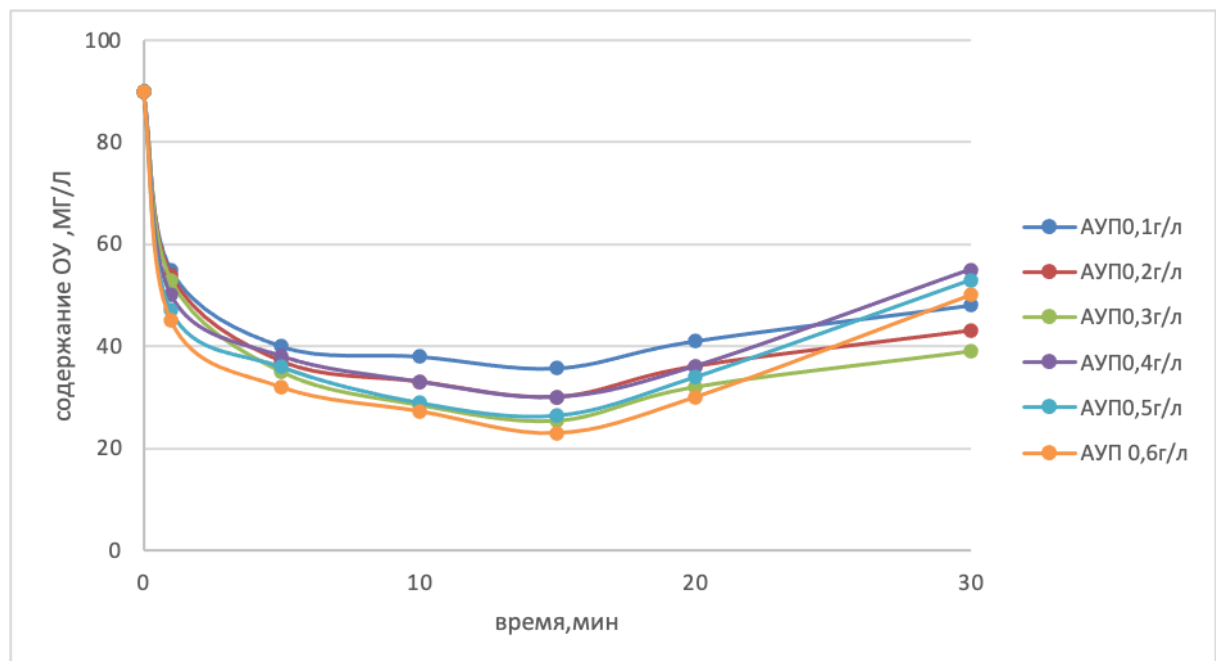


Рисунок 39 – Кинетика очистки стока АО «Москокс» разными дозами активного угля

Результаты, охарактеризованные в таблице 34 и на рисунке 39, свидетельствуют о возможности обеспечения удаления органических

загрязняющих веществ из обрабатываемого стока до уровня требований санитарных нормативов дозами угля, превышающими $0,2 \text{ кг/м}^3$. Наряду с этим они указывают на необходимость отделения угля от воды примерно через 20-минутного контакта фаз с целью прерывания взаимодействия, приводящего в дальнейшем к вторичному загрязнению воды. Факт такого загрязнения в случае углеадсорбционной обработки многокомпонентных сточных вод связывают с явлениями конкурентной вытеснительной адсорбции [108, 109].

Эффективность обработки стока АО «Москок» углеродным адсорбентом на основе оболочек косточек сливы (САУ) сопоставлена с таковой других активных углей на древесной основе на рисунке 40.

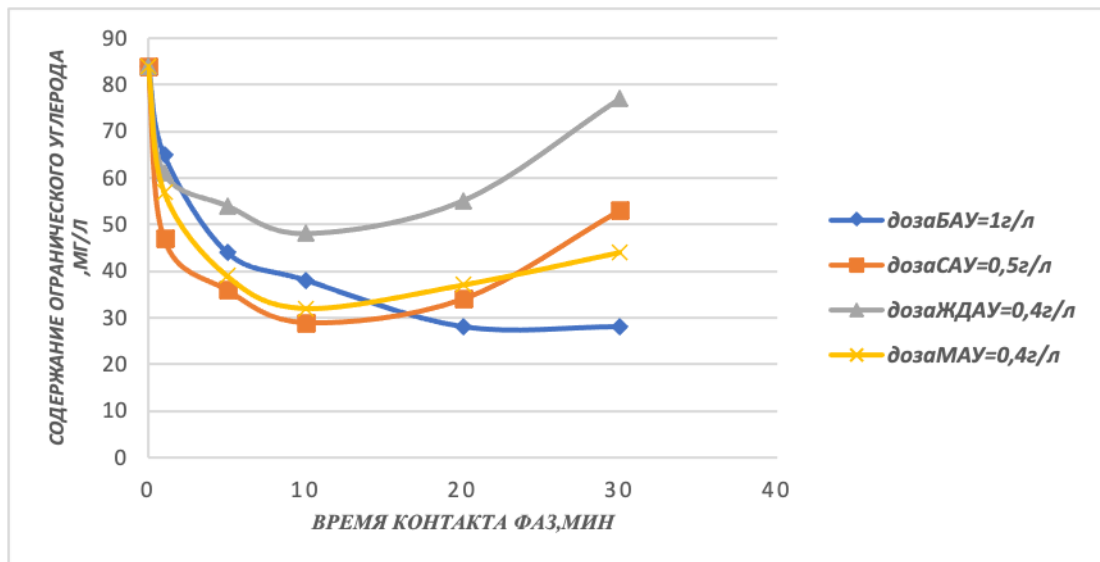


Рисунок 40 – Сопоставительная кинетика очистки стока АО «Москок» активными углями на древесной основе

Графические зависимости рисунка 40 четко свидетельствуют о превосходстве угля САУ над углями БАУ (основа – древесина березы), ЖДАУ (основа – древесина бирманского железного дерева) и МАУ (основа – древесные остатки переработки плодов манго) в первые 10-15 мин при очистке ими стока АО «Москок», контролируемой величиной остаточной концентрации органического углерода.

3.6.4 Фиксация плавающих пленочных нефтепродуктов

Загрязнение воды нефтью и ее производными представляет собой все более возрастающую проблему. Наряду с этим при возможной организации производства углеродных адсорбентов на основе оболочек косточексливы вероятно образование их отходов в виде случайных просыпей, продуктов зачистки оборудования при ремонтных работах, брака и тому подобных материалов. Одним из возможных вариантов полезного применения последних целесообразно рассматривать возможность их использования для фиксации нефтепродуктов, находящихся на поверхности воды в виде пленок.

Оценка эффективности использования с данной целью карбонизата и целевого продукта его паровой активации в виде зерен фракции 0,5-1,0 мм осуществлена в работе на примере обработки пленок дизельного топлива толщиной 0,1-0,5 мм. В выполненных экспериментах в чашки Петри с 50 мл дистиллированной воды микрошприцем дозировали определенное количество дизельного топлива, обеспечивая его сплошную пленку. На эту пленку быстро рассеивали навеску зерен испытуемого материала, стараясь обеспечить их равномерное распределение, и отмечали начало опыта длительностью в одни сутки.

Процессы связывания (адгезии) дизельного топлива испытуемыми углеродными материалами проявлялись в исчезновении целостности (сплошности) пленки топлива и стягивании ее фрагментов к отдельным частицам поглотителя или их агломератам, практически завершаясь, как об этом свидетельствуют данные рисунка 41, в течение 3-5 мин. Дальнейшее развитие контакта фаз не приводило к заметным изменениям, а сформировавшиеся агрегаты углеродных адсорбентов различных форм и размеров сохраняли плавучесть в течение многих дней.

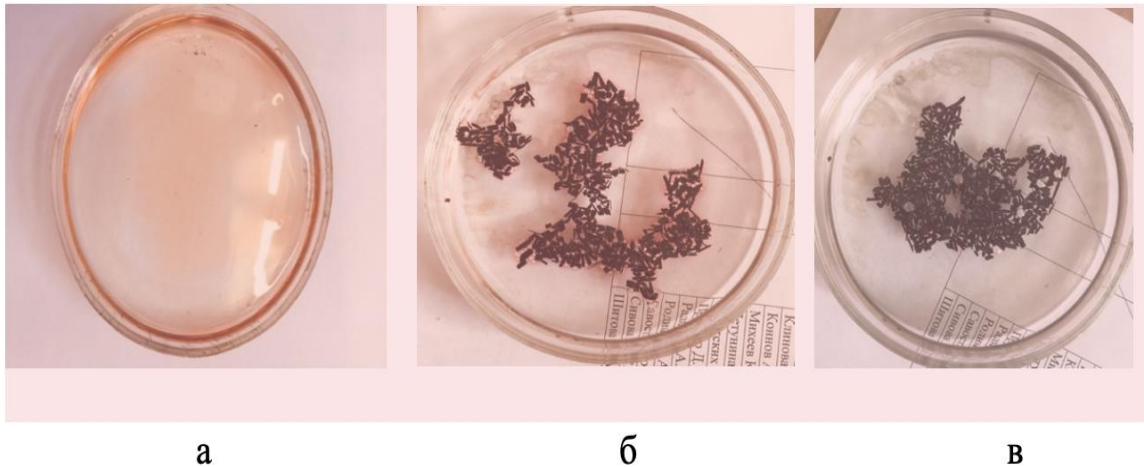


Рисунок 41 – Развитие процесса фиксации пленки дизельного топлива толщиной 0,1 мм порошком активного угля паровой активации фракции 0,5-1,0 мм: длительность контакта фаз (мин): 0 (а), 1 (б) и 30 (в)

Результаты изучения удельного поглощения нефтепродуктов в виде пленок дизельного топлива различной толщины карбонизатом и активным углем дозой 0,1-0,5 мм выражают данные таблицы 35 и рисунка 42.

Таблица 35 – Величины удельного связывания дизельного топлива карбонизатом и активным углем на базескорлупы косточек сливы дозой 30 мг/см² в зависимости от толщины его пленки (время контакта фаз 24 часа)

Углеродный адсорбент	Величина фиксации(г/г) при толщине пленки (мм):				
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
Активный уголь	1,51	2,3	2,55	2,48	2,2
Карбонизат	0,83	1,56	1,87	1,87	1,83

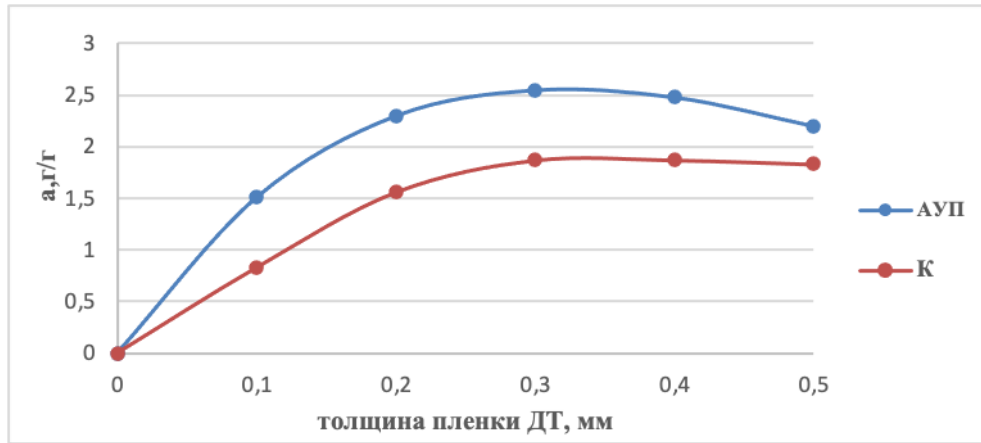


Рисунок 42 – Зависимость удельной фиксации дизельного топлива карбонизатом оболочек косточек сливы (К) и активным углем его паровой активации (АУП) от толщины его пленки при длительности контакта фаз 24 часа

Таблица 36 – Зависимость величин удельной фиксации пленки дизельного топлива толщиной 0,3 мм от дозы углеродных поглотителей при длительности контакта фаз 24 час

Углеродный адсорбент	Величина фиксации(г/г) при дозе углеродных поглотителей (мг/см ²):			
	10	20	30	40
Активный уголь	2,39	3,03	2,72	2,62
Карбонизат	1,67	2,2	2,1	1,95

Связь величины связывания пленки дизельного топлива толщиной 0,3 мм с дозой углеродных поглотителей при длительности контакта фаз 24 ч характеризуют данные рисунка 43.

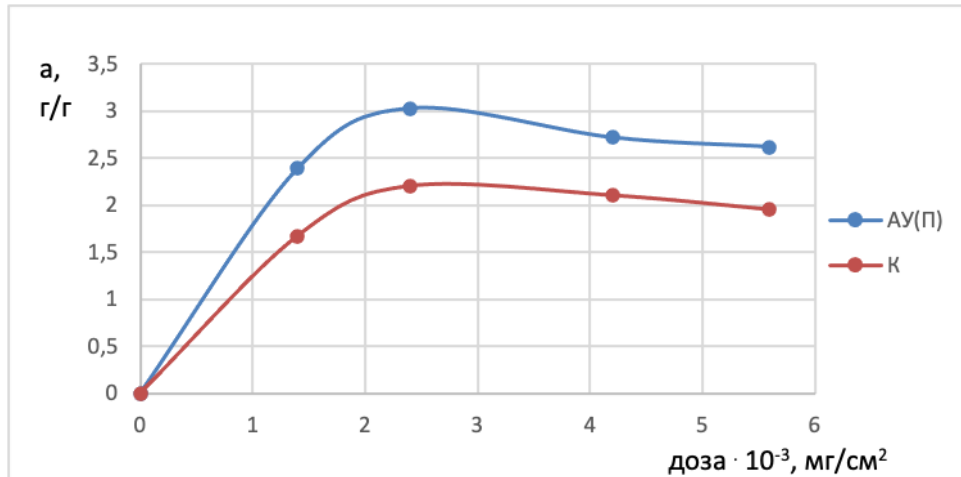


Рисунок 43 – Связь величины удельной фиксации пленки дизельного топлива толщиной 0,3 мм с дозой углеродных поглотителей при длительности контакта фаз 24 часа

Из данных рисунка 43 следует, что минимальная доза обоих углеродных адсорбентов, обеспечивающая максимальное связывание дизельного топлива, близка 250 г/м².

Регенерацию активного угляна базе оболочек косточек сливы, изначально использованного в дозе 30 мг/см², из насыщенных дизельным топливом агрегатов, количественно удаленных с поверхности воды, осуществляли обработкой их ССl₄ с последующим избавлением от остатка растворителя в сушильном шкафу при 110 °С при периодическом взвешивании для достижения постоянной массы. Регенерированный таким способом уголь после его произвольного охлаждения в колбе с притертой пробкой использовали циклично для фиксации пленки дизельного топлива толщиной 0,3 мм. Результаты этой экспериментальной серии характеризуют данные таблицы 36 и наглядно представляющего их рисунка 44.

Таблица 36 – Зависимость эффективности использования активного угля для фиксации плавающего дизельного топлива от числа циклов регенерации

Цикл регенерации	Адсорбция (а), г/г
0	3,03
1	2,99
2	2,97
3	2,84
4	2,82
5	2,7
6	2,7
7	2,7

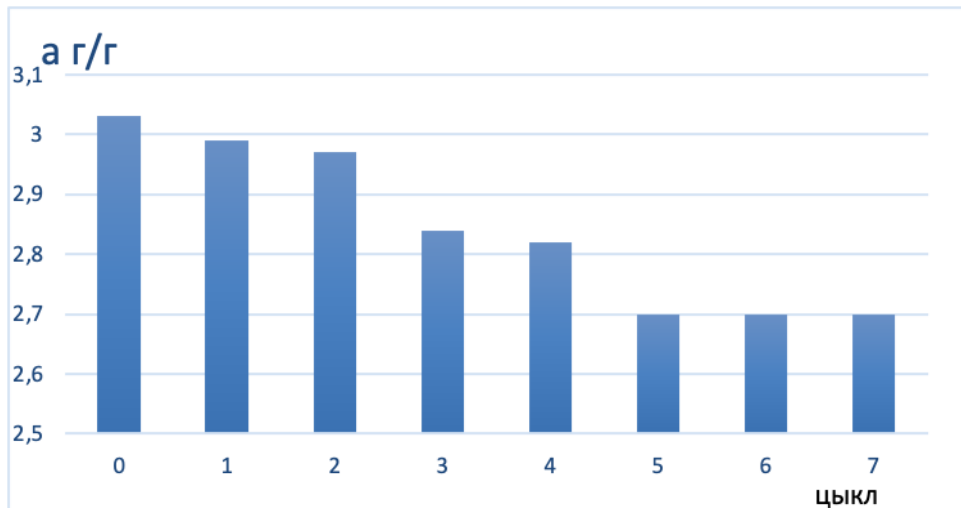


Рисунок 44 – Эффективность циклического использования активного угля для фиксации плавающего дизельного топлива

Данные рисунка 44 свидетельствуют, что начальная активность адсорбента падает в течение первых 4-х регенераций, стабилизируясь далее на уровне ~90 % от исходной.

3.7 Оценка целесообразности химической активации скорлупы косточек сливы

В ряде работ косточковое сырье с целью получения качественных активных углей подвергали химической активации [36, 39, 46-48, 54, 58]. Эффективность этого приема с использованием ансамбля наиболее употребляемых агентов и их массового отношения к сырью 1:1 оценена в настоящей работе применительно к охарактеризованным выше рациональным условиям пиролиза скорлупы косточек сливы. Результаты этой серии экспериментов характеризуют данные таблицы 37.

Таблица 37 – Технические характеристики активных углей химической активации (масса сырья 30 г, массовое отношение агента активации к сырью 1:1, интенсивность нагревания 15 °С/мин до 600 °С, длительность изотермической выдержки 10 мин)

Агент активации	Выход, %	V_{Σ} , см ³ /г	Поглощение, мг/г		V_s , см ³ /г, по парам:		
			МГ	J ₂	H ₂ O	CCl ₄	C ₆ H ₆
ZnCl ₂	40,0	0,62	8,09	10,16	0,098	0,020	0,091
NaOH	40,0	1,03	10,78	33,02	0,093	0,045	0,119
H ₃ PO ₄	35,5	0,50	30,54	22,86	0,083	0,019	0,107
H ₂ SO ₄	35,0	1,20	12,60	17,78	0,066	0,048	0,119
K ₂ CO ₃	36	1,57	14,37	16,51	0,078	0,044	0,064
Na ₂ CO ₃	32,2	0,68	26,94	67,31	0,110	0,012	0,115
Na ₂ CO ₃ *	27,5	1,20	25,15	35,56	0,094	0,054	0,140
Na ₂ CO ₃ **	27,3	0,99	26,95	36,83	0,103	0,006	0,178

Длительность изотермической выдержки 60* и 120** мин

Данные таблицы 37 позволяют заключить наибольшую целесообразность использования Na₂CO₃ (при минимальной из изученных длительности изотермической выдержки) среди исследованных агентов химической активации для получения активного угля. Такой активный уголь, приготовленный при 10-минутной экспозиции при 600 °С, характеризуют влагосодержание 0,23 %, зольность 5,5 %, насыпная плотность 0,25 кг/дм³ и прочность при истирании 96 %. Вместе с этим лишь показатели выхода активного угля, полученного

активацией с Na_2CO_3 , и его прочности при истирании превышают таковые активного угля паровой активации, как это очевидно из сопоставления данных таблиц 18, 19 и 37 и указанной выше информации. Совокупность этих обстоятельств исключает целесообразность использования с целью получения активных углей из скорлупы косточек сливы изученных агентов химической активации по крайней мере в условиях, охарактеризованных в таблице 37.

Практически значимым преимуществом активного угля, полученного химической активацией с Na_2CO_3 при минимальной из изученных длительности изотермической выдержки, является проявление у него катионообменной способности.

Кинетику сорбции ионов тяжелых металлов из их индивидуальных водных растворов с концентрацией 100 мг/л активным углем хлорцинковой активации (доза угля фракции 0,1-0,2 мм 0,5 г/л, 20 °С, $\text{Re}_m \sim 9980$ характеризуют данные таблицы 38 и интерпретирующего их рисунка 45.

Таблица 38 – Показатели кинетики очистки индивидуальных водных растворов от ионов тяжелых металлов активным углем химической активации

Время контакта фаз, мин.	Адсорбция, (а, мг/г)		
	Zn^{2+}	Fe^{3+}	Cu^{2+}
0	100	100	100
5	50	55	42
10	48	50	39,8
20	48	49,5	40
30	48	50	40

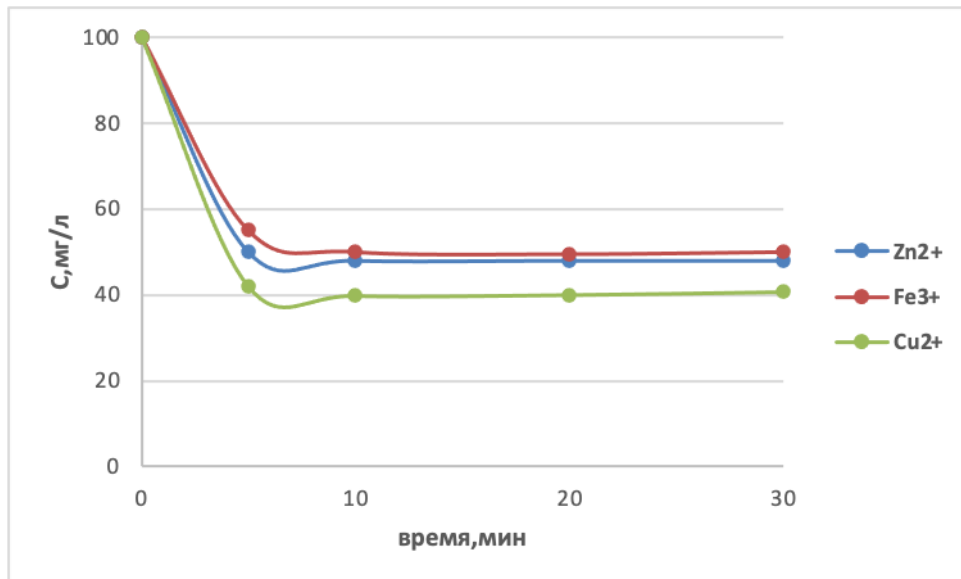


Рисунок 45 – Кинетика сорбционной очистки от ИТМ

Данные рис. 45 свидетельствуют о весьма быстрой кинетике ионообменной фиксации использованных катионов, завершающейся в пределах трех-пять минут. Они же указывают на максимальную эффективность очистки активным углем раствора, содержащего ионы Zn^{2+} ~50 %. Еще меньшая глубина очистки имеет место для ионов Fe^{3+} (~45 %) и Cu^{2+} (~58 %).

Подводя итог охарактеризованным в разделе 3.6 результатам, можно констатировать, что активный уголь на базе СКС может быть эффективно использован при решении многих природоохранных задач, связанных с производственными выбросами и сбросами.

4.К гипотетической реализации разработанной технологии

Предполагаемое практическое воплощение разработанной технологии требует выполнения ряда расчетов, связанных в итоге с ее ориентировочной технико-экономической оценкой.

4.1. Принципиальная аппаратурно-технологическая схема утилизации скорлупы косточек сливы при производстве активных углей

Аппаратурное оформление и материальные потоки предлагаемой технологии могут быть представлены схемой рисунка 46.

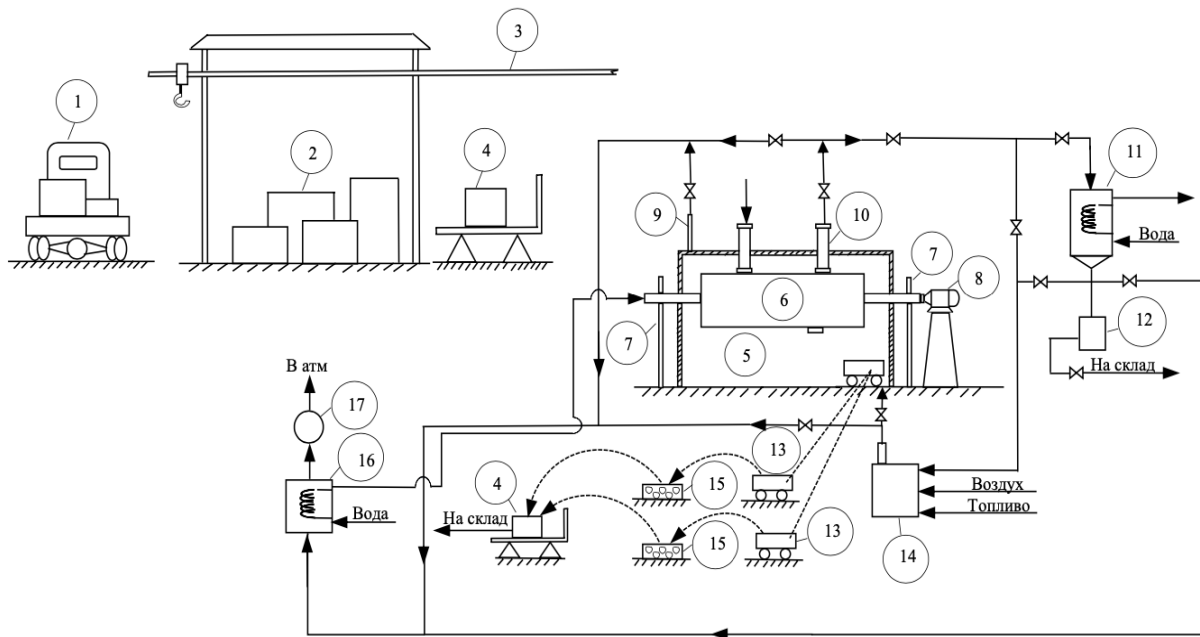


Рисунок 46 – Аппаратурно-технологическая схема производства зерненных активных углей из скорлупы косточек сливы:

- 1 – доставка сырья; 2 – крытый склад; 3 – монорельс с тельферной лебедкой; 4 – весы; 5 – печь; 6 – реторта с люками и клапанами; 7 – цапфы реторты; 8 – привод вращения реторты; 9 – штуцер дымохода; 10 – съемный штуцер газов термической деструкции сырья; 11 – конденсатор; 12 – емкость сбора конденсата; 13 – передвижная герметичная емкость с крышкой; 14 – топка; 15 – емкость-охладитель; 16 – котел-утилизатор

4.2. Описание существа предлагаемой технологии

Согласно схеме рисунка 46 доставленное на переработку сырье 1 размещают на складе 2, оснащённом монорельсом 3 с тельферной лебедкой. Посредством последней сырье со склада в виде зерен фракции 3-5 мм перемещают специальными транспортными емкостями на весы 4 и в заданном количестве засыпают через съёмную воронку печи 5 и открытый загрузочный люк цилиндрической реторты 6 внутрь этого агрегата. По должном заполнении реторты ее загрузочный люк закрывают, удаляют съёмную воронку и заглушают люк печи, в котором она размещалась. Пиролиз сырья в реторте печи проводят периодически отдельными порциями при вращении реторты со скоростью 2 оборота в минуту, обеспечиваемом механическим или электрическим приводом 8.

В начале запускают в работу топку 14, обеспечивая интенсивность нагревания реторты печи и ее содержимого $15\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ до $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ и изотермическую выдержку при этой температуре в течение 10 мин. В процессе пиролиза дымовые газы из печи направляют в котел-утилизатор 16, а пары и газы пиролиза сырья, удаляемые из реторты через съёмный штуцер 10, по мере необходимости либо охлаждают в конденсаторе 11 с целью отделения неконденсируемых горючих газов, нагнетаемых в топку 14, и аккумуляции конденсата в емкости 12 для дальнейшего направления на склад и последующую стороннюю переработку, либо горячими сжигают в топке. По завершении пиролиза, нагрев реторты прекращают, перекрывая подачу в печь дымовых газов из топки и направляя их поток в котел-утилизатор. Затем небольшим перемещением в вертикальном противоположном направлении расположенных снаружи печи и оснащённых домкратами опорных цапф 7 реторты обеспечивают ее наклон к горизонту, поворачивают на 4-5 оборотов и фиксируют в положении, когда ее разгрузочный люк располагается сверху. В этом положении реторты из печи удаляют съёмный штуцер 10 и через освободившееся отверстие ее свода открывают заслонку разгрузочного люка реторты. После этого реторту проворачивают на 0,5 оборота и выгружают ее содержимое в открытую

передвижную емкость 13, размещенную на поде печи под разгрузочным люком реторты. По окончании разгрузки реторту приводят в состояние готовности к следующему аналогичному рабочему циклу, возвращая на место съемный штуцер 10 и загрузочную воронку.

Сразу после разгрузки реторты емкость 13 удаляют из печи через створки в ее стенке, герметично изолируют крышкой, а затем перемещают к также герметично закрываемой емкости-охладителю 15, оснащенной пучком сквозных труб для развития поверхности теплообмена, и пересыпают в нее содержимое емкости 13. По охлаждении целевого продукта пиролиза его взвешивают с целью формирования партии для активации водяным паром.

Для осуществления также периодической операции активации водяным паром в горячую реторту печи с приготовленным карбонизатом при прекращенной подаче в печь дымовых газов добавляют необходимое количество холодного карбонизата из емкости-охладителя 15. После этого в печь направляют топочные газы при одновременной подаче в реторту с заданным расходом (15 кг на 1 кг активного угля) водяного пара, получаемого в котле-утилизаторе 16. Нагрев реторты проводят с той же интенсивностью (15 °С/мин) до 850 °С, выдерживая продукт при этой температуре в течение 60 мин. Газы активации из реторты объединяют с дымовыми газами, отводимыми в котел-утилизатор. Последующие операции аналогичны операциям, охарактеризованным выше. Готовый продукт передают на склад для затаривания и отправки потребителям.

4.3. Ориентировочное технико-экономическое обоснование рассматриваемой технологии

Выполнение технико-экономического обоснования оценочного типа обуславливает необходимость освещения предпосылок к расчетам и их ключевых составляющих.

4.3.1. Общие сведения и предпосылки, используемые для выполнения расчетов

Природные и климатические условия Мьянмы благоприятствуют существенной экономии капитальных затрат при организации производства активных углей, обусловленной возможностью использования легких навесных сооружений для размещения технологического оборудования и средств его управления, а также сокращению эксплуатационных расходов, что связано с возможностью использования дешевого топлива (в виде, в частности, отходов разделки древесины различных пород, ископаемых углей и ряда разновидностей отходов сельскохозяйственных производств) и доступностью источников пресной воды.

Исходя из отмеченного выше практического отсутствия в стране собственных производств активных углей и квалифицированных кадров в этой области, целесообразной представляется организация односменной переработки отходов в виде скорлупы косточек сливы с получением 100 т в год целевой продукции. В этой связи количество рабочих дней в году принято равным 250.

Таким образом, имея в виду, что массовый выход активного угля составляет 24 % по отношению к воздушно-сырому сырью, годовая потребность в последнем составляет $(76 \cdot 100) / 24 = 317$ т, а суточная – $317 : 250 = 1,27$ т или 1270 кг. При насыпной плотности этого сырья $0,6$ кг/дм³ его ежесуточно перерабатываемая масса занимает объем $1270 : 0,6 = 2116, (6) = 2120$ дм³ или л. Для проведения трех операций пиролиза в смену за каждую из них необходимо переработать $2120 : 3 = 706, (6) = 710$ л сырья.

При коэффициенте заполнения сырьем цилиндрической реторты, составляющем 0,4, ее рабочий объем должен составлять $710 : 0,4 = 1775$ л. Для изготовления реторты можно использовать стандартную трубу с толщиной стенки 10 и внутренним диаметром 610 мм [110]. При площади рабочего сечения такой трубы $S = 3,14 \cdot 0,61^2 / 4 = 0,292$ м² длина реторты должна составлять $1,775 : 0,292 = 6,08 = 6,1$ м. Ее изготовление по принципу [111] с устройством люков и

оснащенных задвижками отверстий (для периодических загрузки сырья, вывода парогазовых продуктов его разложения, подачи водяного пара и выгрузки продукта), торцевых крышек с валами и цапфами, располагающимися в подшипниках находящихся вне печи регулируемых по высоте опорных стоек, а также бандажа реторты и опорного ее устройства внутри печи обходится в сумму несколько менее 20 тысяч \$ США.

При минимальной величине выхода целевого продукта пиролиза в 31,6 % от массы сырья за три операции пиролиза будет получено $1270 \cdot 0,316 = 401,32$ кг карбонизата, при насыпной плотности $0,3$ кг/дм³ занимающего объем $401,32 : 0,3 = 1337,7 = 1338$ л. Для выполнения одноразовой операции его активации водяным паром при том же коэффициенте заполнения реторты (0,4) ее рабочий объем должен составлять $1338 : 0,4 = 3345$ л. Таким образом, за рабочую смену необходимо выполнить две операции активации, длительность каждой из которых не превышает 80 мин. Показатель длительности рабочей смены (8 часов) вполне согласуется с суммарной длительностью названных операций, последовательно выполняемых в реторте печи.

Стоимость печи (площадью ~ 13 м² и объемом около 26 м³) и универсальной топки (площадью ~ 6 м² и объемом ~ 12 м³) из огнеупорного кирпича составляет примерно 5940 и 4000 \$ США соответственно.

Эксплуатация этого оборудования принципиально может осуществляться в различных режимах. Возможно, например, в течение ряда дней использовать печь с ретортой только в режиме пиролиза сырья, после чего несколько дней эксплуатировать ее в режиме активации карбонизата или реализовывать другие аналогичные комбинации.

4.3.2. Оценка других показателей

Емкостное оснащение. Хранение недельного запаса сырья на складе требует наличия любых тарных емкостей (металлических, пластиковых, деревянных, фанерных и т.п.) суммарным объемом не менее 4 м³. Возможность

изыскания таких емкостей среди бывших в употреблении исключает их товарную стоимость. Операции перемещения сырья требуют наличия двух емкостей объемом по 1 м³ стоимостью 7,5 \$ США каждая. Потребность в перемещаемых герметичных емкостях 13 вместимостью 0,8 м³ не превышает трех стоимостью каждая 150 \$ США. Для охлаждения и временного хранения получаемых карбонизата и активного угля предусмотрены 2 емкости по 2 м³ стоимостью 200 \$ США каждая. С целью разделения газовой и жидкой фаз после конденсации летучих продуктов пиролиза сырья установка включает емкость 12 объемом 1 м³ стоимостью 8 \$ США. Для накопления конденсата пиролиза на складе предусмотрен ряд емкостей из разряда бывших в употреблении.

Другое оборудование. Эксплуатацию установки обеспечивают монорельс с тельферной лебедкой 3 стоимостью около 1200 \$ США, а также оцененные с привлечением данных [112-115] теплообменник-конденсатор 11 стоимостью 860 \$ США, котел-утилизатор 16 (2485 \$ США) и дымосос 17 (1820 \$ США).

Проведенные оценки позволяют охарактеризовать основное оборудование в виде таблицы 39.

Таблица 39 – Стоимостные показатели основного оборудования

Наименование	Количество	Цена за единицу, \$ США	Общая стоимость, \$ США
Реторта	1 шт.	20000	20000
Печь	1 шт.	5940	5940
Топка	1 шт.	4000	4000
Емкость для перемещения сырья	2 шт	7,5	15
Перемещаемая герметичная емкость	3 шт.	150	450
Емкость-охладитель	2 шт.	200	400
Сборник конденсата	1 шт.	8	8
Монорельс с тельферной лебедкой	1 шт.	1200	1200
Теплообменник-конденсатор	1 шт.	860	860
Котел-утилизатор	1 шт.	2485	2485
Дымосос	1 шт.	1820	1820
Итого		36670,5	37178

Наряду с итогом таблицы 39 общая стоимость оборудования должна включать в соответствии с [116] стоимость неучтенного (насосы, газодувки, электрогенератор и т.п.) оборудования (15 % от учтенного или 5576,7 \$), транспортно-заготовительные и складские затраты (8 % от стоимости оборудования, включая неучтенное, то есть $42754,7 \cdot 0,08 = 3420,4$ \$), стоимость монтажа оборудования (14 % или 5204,9 \$), трубопроводов (10 % или 3717,8 \$), средств КИПиА (10 % или 3717,8 \$) и специальных работ (10 % или 3717,8 \$). Таким образом, капитальные затраты (K_3) должны составлять 62533,4 \$.

Функционирование установки обеспечивают один работник склада (оклад 250 \$ США), 2 аппаратчика (250 \$), слесарь-механик (200 \$), сменный мастер (300 \$) и начальник участка (350 \$). В штат включены 2 сторожа (200 \$). Годовой фонд заработной платы составляет \$ США\$.

Потребности годичной эксплуатации производства в сырье и энергоресурсах наряду с их стоимостью выражают данные таблицы 40.

Таблица 40 – К расчету затрат на сырье и энергоресурсы

Наименование	Единицы измерения	Норма расхода на 1 т продукта	Всего за год	Цена за единицу, \$ США	Общая стоимость, \$ США
Сырье	т	3,17	317	30	9510
Топливо (отходы древесины)	т	0,103	10,3	46	474
Электроэнергия	кВт-ч	160	16000	0,04	640

В реализуемых расчетах не учтены расходы, связанные с использованием воды для производства пара и получения конденсата из газов пиролиза в связи с их незначительной величиной и широкой доступностью воды природных водоемов.

Данные о размерах амортизационных отчислений на оборудование, представлены в таблице 41.

Таблица 41 – К оценке амортизационных отчислений

Наименование оборудования	Стоимость (С), \$ США	Норма отчислений, %	Сумма (А) отчислений, \$ США
Реторта	20000	10,5	2100
Печь	5940	7,5	445,5
Топка	4000	7,5	300
Емкость для перемещения сырья	15	12,3	1,845
Перемещаемая герметичная емкость	450	8,8	39,6
Емкость-охладитель	400	13,1	52,4
Сборник конденсата	8	12,3	0,984
Монорельс с тельферной лебедкой	1200	7,5	90
Теплообменник-конденсатор	860	13,1	112,66
Котел-утилизатор	2485	8,8	218,68
Дымосос	1820	10,5	191,1
Итого	37178		3552,77

В соответствии с данными таблицы 41 средневзвешенную норму амортизационных отчислений составляет величина $A \cdot 100 / C = 3552,77 \cdot 100 / 37178 = 9,56 \%$. Следовательно, размер амортизационных отчислений должен составлять $62533,4 \cdot 0,0956 = 5978,19$ \$ США (62533,4 \$ - сумма указанных выше капитальных затрат).

Смету расходов на содержание и эксплуатацию оборудования выражают сведения таблицы 42.

Таблица 42 – Смета расходов на содержание и эксплуатацию оборудования

№	Статья расходов	Сумма, \$ США	Примечание
1	Расходы по эксплуатации оборудования	1858,9	5 % от итоговой стоимости
2	Расходы по текущему ремонту оборудования	1858,9	5 % от итоговой стоимости
3	Расходы по амортизации оборудования	3717,8	
	Итого	7435,6	
4	Прочие расходы	743,56	10 % от суммы п.п. 1-3
	Всего	8179,16	

4.3.3. Итоги технико-экономической оценки производства 100 т в год активного угля из скорлупы косточек сливы

Результаты выполненных расчетов позволяют сформировать проектную калькуляция себестоимости получаемых активных углей в виде таблицы 43.

Таблица 43 – Проектная калькуляция себестоимости активных углей

Статья калькуляции	Ед. измерения	Цена за единицу, \$ США	Затраты на годовой выпуск		Себестоимость единицы продукции	
			количество	сумма, \$ США	норма расхода	сумма, \$ США
Сырье	т	30	317	9510	3,17	95,1
Энергия на технологические цели: электроэнергия топливо	кВт-ч	0,04	16000	640	160	6,4
	т	46	10,3	474	0,103	4,74
Заработная плата	\$ США			24000		240
Расходы по содержанию и эксплуатации оборудования				8179,16		81,79
Всего						428,03

Следует подчеркнуть, что себестоимость производства активного угля на базе СКС, оцененная в таблице 43, обусловлена периодической реализацией

характеризуемой технологии и, очевидно, может быть сокращена при непрерывном функционировании производства.

Сумма текущих затрат на единицу продукции (T_3) и произведения нормативного коэффициента ($E_n=0,15$) на капитальные затраты (K_3) на единицу получаемого продукта представляет собой приведенные затраты (Π_3): $\Pi_3 = T_3 + E_n \cdot K_3 = 428,03 + 0,15 \cdot 625,334 = 521,83$ \$ США на 1 т.

В настоящее время в России оптовые цены на активные угли на древесной основе согласно размещенной в сети интернет информации [117] составляют у различных поставщиков от 80 рублей за 1 кг (в розницу от 130 до 300 рублей за 1 кг) для углей марки БАУ-А, а для активных углей на кокосовой основе от 175-195 рублей за 1 кг оптом до 300 рублей за 1 кг в розницу [118]. В связи с этим, даже приняв отпускную цену получаемого в охарактеризованных условиях активного угля на самом нижнем из указанных выше оптовом уровне (80 рублей за 1 кг), можно оценить размер гипотетического экономического эффекта (Θ) при реализации 100 тонн в год этой продукции, как разность отпускной цены и приведенных затрат, умноженную на массу ее годового производства: $\Theta = [80000 - (521,83 \cdot 65)] \cdot 100 = 4608105$ руб. или $4608105:65 = 70893,92$ \$ США.

Таким образом, результаты проведенного ориентировочного технико-экономического обоснования свидетельствуют о целесообразности практической реализации разработанной технологии в условиях Мьянмы, тем более что она может способствовать эффективному вовлечению отходов в виде скорлупы косточек сливы в хозяйственный оборот, обуславливая обеспечение эколого-экономического эффекта определенных размеров.

Выводы

1. Выполнен литературный обзор, свидетельствующий о целесообразности использования крупнотоннажных отходов пищевых предприятий Мьянмы в виде скорлупы косточек сливы в качестве сырья для производства активных углей, на основании которого сформулированы задачи исследования.
2. Установлены и отражены соответствующими уравнениями закономерности влияния на выход и свойства углеродных материалов, получаемых пиролизом сырья и активацией его карбонизатов водяным паром, технологических параметров этих операций и целесообразные условия их реализации, обеспечивающие рациональное сочетание названных показателей целевых продуктов.
3. Показано, что при проведении пиролиза сырья с размером частиц ~3-5 мм со скоростью нагревания 10-15 °/мин до 600-700 °С и выдержкой карбонизата при этих температурах в течение 10-30 мин с выходом ~32-37 % могут быть получены зауглероженные материалы, обладающие прочностью при истирании около 98 %, суммарным объемом пор ~0,6 см³/г, значениями объема сорбирующих пор по парам H₂O, CCl₄ и C₆H₆, - 0,10, 0,10 и 0,13 см³/г соответственно, с малой поглотительной способностью по метиленовой сини (3,5 мг/г) и, напротив, значительной (~87 %) по йоду.
4. Активация карбонизатов (с той же скоростью нагревания до 800-920 °С) водяным паром с удельным расходом 15 кг на 1 кг целевого продукта и обеспечением обгара 15-27 % приводит к получению зеренных активных углей с прочностью ~90 % и развитыми структурно-адсорбционными характеристиками: суммарный объем пор ~0,9 см³/г, объемы сорбирующих пор по парам H₂O, CCl₄ и C₆H₆ составляют соответственно 0,19, 0,34 и 0,37 см³/г, значение поглотительной способности по йоду сохраняется на уровне карбинизата, а по метиленовой сини резко возрастает (до ~150 мг/г).
5. Сведены материальные балансы операций пиролиза и активации, определены технические характеристики их целевых и побочных

продуктов, охарактеризованы составы последних и обсуждены направления их возможного использования.

6. С привлечением метода низкотемпературной адсорбции азота уточнены представления о характере пористой структуры полученных углеродных адсорбентов, позволяющие констатировать их принадлежность к преимущественно микропористым поглотителям;
7. Осуществлена оценка сопоставительной эффективности полученных углеродных адсорбентов в решении ряда задач водоподготовки, очистки производственных стоков и выбросов, чем обоснованы сфера их перспективного использования и вероятность конкурентоспособности на рынке адсорбентов.
8. Установлена низкая целесообразность переработки изученных отходов скорлупы косточек сливы на активные угли методами химической активации с использованием карбонатов натрия и калия, серной и фосфорной кислот, гидроксида натрия и хлорида цинка.
9. Разработаны основы аппаратного оформления предлагаемой технологии периодически функционирующего производства 100 т в год активного угля на базе отходов скорлупы косточек сливы и выполнено его ориентировочное технико-экономическое обоснование.

Список литературы

1. Активный уголь. Химическая энциклопедия. М.: Изд-во «Советская энциклопедия», 1988, т. 1, с. 77
2. Мухин В.М., Тарасов А.В., Клушин В.Н. Активные угли России – М.: Металлургия, 2000. – 352 с.
3. Шумяцкий Ю.И., Афанасьев Ю.М. Адсорбция: процесс с неограниченными возможностями – М.: Высшая школа. 1998. – 78 с.
4. Шумяцкий Ю.И. Промышленные адсорбционные процессы – М.: КолосС. 2009. – 183 с.
5. Мухин В.М., Клушин В.Н. Производство и применение углеродных адсорбентов – LambertAcademicPublishing, 2018. – 350 p.
6. Активированный уголь [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.chemsystem.ru/aktivirovannyy-ugol/> (дата обращения: 17.04.17).
7. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение / пер. с нем. под ред. Т.Г. Плаченова и С.Д. Колосенцева. Л.: Химия, 1984. – 215 с.
8. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1976. – 512 с.
9. Johns M.M., Marshall W.E., Toles C.A. Agricultural by-products as granular activated carbons for adsorbing dissolved metals and organics // J. Chem. Technol. and Biotechnol. 1998, v. 71, No 2, pp. 131-140.
10. Активированные угли и их промышленное применение [Электронный ресурс] Режим доступа: http://shametov.narod.ru/index/aktivirovannye_ugli_i_ikh_promyshlennoe_primenenie_prodolzhenie/0-14 (дата обращения: 04.05.18).
11. Инфомайн исследовательская группа. Обзор рынка активных углей в СНГ, 9-с, издание. М.: 2019 [Электронный ресурс] Режим доступа: http://www.infomine.ru/files/catalog/169/file_169_eng.pdf (дата обращения: 02.02.2020).
12. Рынок активированного угля в России. Текущая ситуация и прогноз 2019-2023 гг. [Электронный ресурс] Режим доступа: <ps://alto->

group.ru/otchet/rossija/ 326-rynok-aktivirovannogo-uglya-tekushhaya-situaciya-i-prognoz-2014-2018-gg.html (дата обращения: 02.02.2020).

13. Исследовательская группа «Инфомайн». Обзор рынка активированного угля в СНГ [Электронный ресурс] Режим доступа: http://www.infomine.ru/files/catalog/169/file_169.pdf. (дата обращения: 12.12.2016).

14. Активные угли и их промышленное применение [Электронный ресурс] Режим доступа: http://revolution.allbest.ru/chemistry/00312523_0.html. (дата обращения: 08.06.2016).

15. Наши технологии. Ш. Технология получения активированного угля из скорлупы кедрового ореха [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://xantib.narod.ru/katalog.htm>. (дата обращения: 18.09.2017).

16. Активный уголь из скорлупы кедрового ореха! [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://konspektiruem.ru/news/Aktivnyi-ugol-iz-skorlupy-keдрового-oreha/>. (дата обращения: 23.11.2017).

17. Савельева Ю.Р., Кряжов А.Н., Богомолов М.С. и др. Получение активного угля из скорлупы кедрового ореха. Химия растительного сырья, 2003, № 4, с. 61-64.

18. Адеева Л.Н., Одинцова М.В. Сорбент для очистки сточных вод из скорлупы кедровых орехов // Изв. Вузов. Химия и хим. технология. – 2009, т. 52, вып. 7, с. 86-89.

19. Багоев А.В., Лебедев И.А., Карчевский Д.Ф. и др. Получение активных углей из скорлупы кедрового ореха. Ползуновский вестник, 2013, № 1, с. 282-284.

20. Активированный уголь: производство из косточек фруктов, опилок, отходов с/х. [Электронный ресурс] Режим доступа: http://www.asia-business.ru/torg/mini-factory/coal/activated/activated_1147.html. (дата обращения: 27.11.2016).

21. Патент РФ № 2111923 от 27.05.1998 Способ получения активного угля из косточек плодов и скорлупы орехов (Голубев В.П., Мухин В.М., Тамамьян А.Н. и др.) [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.findpatent.ru/patent/211/2111923.html> (дата обращения: 12.12.2017).

22. Определение физико-химических и адсорбционных характеристик нового активированного угля из косточек урюка [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://7universum.com/ru/tech/archive/item/4373> (дата обращения: 30.10.2017).

23. Получение карбонизованных сорбентов [Электронный ресурс], режим доступа: <http://helpiks.org/3-96300/html> (дата обращения: 01.11.2017).

24. Колышкин Д.А., Михайлова К.К. Активные угли: свойства и методы испытаний. – М.: Химия, 1972. – 56 с.

25. Активные угли. Эластичные сорбенты, катализаторы, осушители и химические поглотители на их основе. Номенклатурный каталог / под ред. д.т.н. В. М. Мухина / М.: Изд. дом «Руда и металлы», 2003. – 280 с.

26. Активированный уголь [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://himicprod.ru/opisanie-produkcii/aktivirovanny-ugol/>. (дата обращения: 10.06.2018).

27. Manual of Symbols and Terminology. Appendix 2, Pt. 1, Colloid and Surface Chemistry. PureAppl. Chem., 1972, v. 31, p. 578.

28. Активированный уголь [Электронный ресурс] Режим доступа: http://www.voda-kazan.ru/index.php?id=128&option=com_content&vi. (дата обращения: 08.03.2017).

29. Тарковская И. А. Окисленный уголь. – Киев: Наукова Думка, 1981. – 197 с.

30. Тимонин А.С. Инженерно-экологический справочник. Том 1. Калуга: изд-во Н. Бочкаревой, 2003. – 917 с.

31. Активированный уголь: производство из косточек фруктов, опилок, отходов с/х. [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.luniwei.com/126ru>. (дата обращения: 22.11.17).

32. Со Вин Мьинт, Си ТхуАунг, Клушин В.Н. К оценке рациональных условий переработки на углеродные адсорбенты шелухи риса и скорлупы кокосовых орехов республики Мьянма // Успехи в химии и химической технологии. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2014, т. 28, № 5 (154), с. 8-10.

33. Deciduous fruit production in Myanmar, Sein Hla Bo, National Project Director, Myanmar Agriculture Service, Ministry of Agriculture, Kanbe, Yangon, Myanmar [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.fao.org /3/ab985e/ab985e08.htm#bm08> (дата обращения: 06.11.2019).

34. Data analysis overview of the fruit sector in Myanmar [Электронный ресурс]. Режим доступа: SuMyatYadanar, Myanmar Fruit, Flower and Vegetable Producer and Exporter Association [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.fftc.agnet.org/library> (дата обращения 21.02.2017).

35. Свойства сливовых косточек [Электронный ресурс] Режим доступа: <https://eda-land.ru/sliva/svoystva-kostochek/> (дата обращения: 09.02.2020).

36. Yahya MohdAdib, Al-Qodah Z., ZanariahNgah C.W. Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review // Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2015, V. 46, pp. 218–235.

37. Ilyas Mohammad, Khan Nadir, Sultana Qamar. Thermodynamic and Kinetic Studies of Chromium (VI) Adsorption by Sawdust Activated Carbon // [Journal Chemical Society of Pakistan](#), 2014, V. 36 (6), pp. 1003-1012.

38. CagnonBenoît, Py Xavier, Guillot André, Stoeckli Fritz, ChambatGérard. Contributions of hemicellulose, cellulose and lignin to the mass and the porous properties of chars and steam activated carbons from various lignocellulosic precursors // Bioresource Technology, 2009, issue 1, pp. 292-298.

39. Feng-Chin Wu, Ru-Ling Tseng, Ruey-Shin Juang. Comparisons of porous and adsorption properties of carbons activated by steam and KOH // Journal of Colloid and Interface Science. Carbon, 2010, Volume 48, Issue 11, pp. 3157-3168.

40. Кудайбергенов К.К. Разработка и изучение карбонизованных сорбентов для очистки воды от нефтяных загрязнений, дисс. доктора философии (6D060600 – Химия), Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, 2012. – 101 с.

41. Sahu J.N., Acharya Jyotikusum, Sahoo B.K., Meikap B.C. Optimization of lead (II) sorption potential using developed activated carbon from tamarind wood with

chemical activation by zinc chloride // *Desalination and Water Treatment*, 2016, Vol. 57 (5), pp. 2006-2017.

42. Ореховая скорлупа [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.abcslim.ru/articles/404/orehovaja-skorlupa/>. (дата обращения: 26.19.2017).

43. Патент РФ № 2237013 Способ приготовления активированного угля из растительного сырья [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://bankpatenttov.ru/node/96409>. (дата обращения: 12.12.18).

44. Наши технологии. III. Технология получения активированного угля из скорлупы кедрового ореха [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://xantib.narod.ru/katalog.htm>. (дата обращения: 18.09.2017).

45. Беляев Е.Ю. Получение и применение древесных активированных углей в экологических целях. *Химия растительного сырья*, 2000, № 2, с. 5-15.

46. Anirudhan T.S., Sreekumari S.S. Adsorptive removal of heavy metal ions from industrial effluents using activated carbon derived from waste coconut buttons // *Journal of Environmental Sciences*, 2011, vol. 23, No. 12, pp. 1989–1998.

47. Cazetta André L., Vargas Alexandro M.M., Nogami Eurica M., Kunita Marcos H., Guilherme Marcos R., Martins Alessandro C., Silva Tais L., Juliana C.G. NaOH-activated carbon of high surface area produced from coconut shell: Kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption // *Chemical Engineering Journal*, 2011, Volume 174, Issue 1, pp. 117–125.

48. Amuda O.S., Giwa A.A., Bello I.A. Removal of heavy metal from industrial wastewater using modified activated coconut shell carbon // *Biochemical Engineering Journal*, 2007, v. 36, No. 2, pp. 174–181.

49. Sherlyнна Parveen Deshon Kaman, Ivy Ai Wei Tan, Leonard LikPueh Lim. Palm oil mill effluent treatment using coconut shell – based activated carbon // *The 9th International Unimas Stem Engineering Conference (ENCON 2016) «Innovative Solutions for Engineering and Technology»*. MATEC Web of Conferences, 2017, Volume 87, 03009.

50. Yong Yin Sia, Ivy Ai Wei Tan, Mohammad Omar Abdullah. Adsorption of colour, TSS and COD from palm oil mill effluent (POME) using acid-washed coconut shell activated carbon: kinetic and mechanism studies // MATEC Web of Conferences, 2017, Volume 87, 03010.

51. H. Treviño-Cordero, L.G. Juárez-Aguilar, D.I. Mendoza-Castillo, V. Hernández-Montoya, Synthesis and adsorption properties of activated carbons from biomass of *Prunus domestica* and *Jacaranda mimosifolia* for the removal of heavy metals and dyes from water // [Industrial Crops and Products](#). 2013, March, pp. 315-323.

52. Жакаранда [Электронный ресурс] режим доступа: <https://vogorode.com/flowers/mnogoletnie/zhakaranda.html> (дата обращения: 17.09.2019).

53. Omri Abdessalem, Benzina Mourad. Characterization of activated carbon prepared from a new raw lignocellulosic material: *Ziziphus spuna-christi* seeds // Journal de la Société Chimique de Tunisie, 2012, V. 1-4, pp. 175-183.

54. Pandharipade S.L., Moharkar Yogesh, Thakur Raj. Synthesis of Adsorbents from Waste Materials Such as *Ziziphus Jujube* Seed & Mango Kernel // International Journal of Engineering Research and Applications (IJERA). 2012, Vol. 2, Issue 4, pp. 1337-1341.

55. Hassan A.F., Abdel-Mohsen A.M. Adsorption of arsenic by activated carbon, calcium alginate and their composite beads // International Journal of Biological Macromolecules. 2014, V. 68, pp. 125–130.

56. Карчевский Д.Ф., Чемерис М.М., Беушев А.А. Способ получения активного угля. Патент РФ № 2323878. Оpubл. 10.05.2008. Бюлл. 13.

57. Патент РФ № 2154603 Способ получения активного угля (Поборончук Т.Н., Петров В.С., Рубчевская Л.П.). [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.findpatent.ru/patent/215/2154603.html> (дата обращения: 21.05.2017).

58. Касьянов Г.И., Нематулаев И.Ф., Палагина И.А., Золотокопова С.В. Производство активного угля из скорлупы косточек плодовых культур и его регенерация. Известия вузов. Пищевая технология, 1996, № 5-6, с. 87.

59. Розенштейн Г.В., Тулинцев С.Г., Якубов Ю.Р. и др. Способ получения активного угля. Патент СССР № 1784579, опубл. 30.12.1992, Бюлл. № 48.

60. Адеева Л.Н., Одинцова М.В. Способ получения окисленного угля из растительного сырья для очистки сточных вод от ионов меди. Патент РФ № 2329948. Опубл. 27.07.2008. Бюлл. № 21.

61. Одинцова М.В. Физико-химические характеристики бифункционального сорбента из скорлупы кедровых орехов. Диссертация на соискание ученой степени к.х.н. Омск: Омский госуниверситет им. Ф.М. Достоевского. – 2010. – 135 с.

62. Способ приготовления активированного угля из растительного сырья [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://bankpatentov.ru/node/96409>.(дата обращения: 29.10.2017).

63. Zubakhin N.P., Klushin V.N., Starostin K.G., Nistratov A.V. Purification of Coke-Plant Waste by Carbon Adsorbents // Coke and Chemistry, 2015, vol, 58, No, 2, p, 75-78.

64. Основные процессы и аппараты химической технологии. Пособие по проектированию / Под ред. Ю. И. Дытнерского. – М.: Альянс, 2008. – 493 с.

65. Кировская И.А. Адсорбционные процессы. – Иркутск: Изд-во Иркутского университета, 1995. – 304 с.

66. Тимофеев Д.П. Кинетика адсорбции. М.: Изд-во АН СССР, 1962. – 287 с.

67. Рачинский В.В. Введение в общую теорию динамики сорбции и хроматографии. – М.: Наука. 1964. – 136 с.

68. Угли активные. Каталог. Черкассы: НИИТЭХИМ, 1983. – 16 с.

69. Сироткин А.С., Кошкина Л.Ю., Ипполитов К.Г., Емельянов В.М. Биологическая регенерация активированного угля в процессе очистки сточных вод от неионогенных поверхностно-активных веществ. Биотехнология. 2002, № 1, с. 54-60.

70. Qin Yu-chun, Wang Hai-tao, Zhu Hai-zhe. Activated carbon regeneration methods for wastewater treatment// Tansujishu-Carbon Techn., 2001, No. 6, с. 29-31.

71. Зубахин Н. П., Клушин В. Н., Дмитриева Д. А., Зенькова Е. В. Оценка концентратов ископаемых углей и полученных на их основе углеродных материалов как средств очистки от нефтепродуктов сточных вод с территории коксохимического производства // Кокс и химия. 2011, № 4, с. 39-42.

72. ГОСТ 4453-74 Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный. Технические условия [Электронный ресурс]. Режим доступа: URL: <http://gostrf.com/normadata/1/4294823/4294823851.pdf> (дата обращения: 17.11.2017).

73. Kadirvelu K., Thamaraiselvi K., Namasivayam C. Removal of heavy metals from industrial wastewaters by adsorption onto activated carbon prepared from an agricultural solid waste // Bioresource Technology, 2001, Volume 76, issue 1, pp. 63-65.

74. Лурье Ю.Ю., Рыбникова А.И. Химический анализ производственных сточных вод. М.: Химия, 1974. – 336 с.

75. Tan I.A.W., Ahmad A.L., Hameed V.H. Adsorption isotherms, kinetics, thermodynamics and desorption studies of 2,4,6-trichlorophenol on oil palm empty fruit bunch-based activated carbon // Journal of Hazardous Materials, 2010, Vol. 101, Issue 14, pp. 5070–5075.

76. Hameed V.H., Rahman A.A. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from biomass material // Journal of Hazardous Materials, 2008, Vol. 160, Issues 2–3, pp. 576–581.

77. Мухин В.М., Зубова И.Д., Жуков Д.С. и др. Способ получения дробленого активного угля. Патент РФ № 2105714 Оpubл. 27.02.1998 Бюлл. Не указан.

78. ГОСТ 12597-67 Сорбенты. Метод определения массовой доли воды в активных углях и катализаторах на их основе.

79. ГОСТ 17219-71 Угли активные. Метод определения суммарного объема пор по воде.

80. ГОСТ 16188-70 Сорбенты. Метод определения прочности при истирании.

81. ГОСТ 6217-74 Уголь активный древесный дробленый. Технические условия.

82. Способ получения активного угля [Электронный ресурс] режим доступа: <http://ru-patent.info/21/00-04/2104935.html> (дата обращения: 17.06.2018).

83. Галушко Л.Я., Хазанов В.А., Пащенко Л.В. и др. Получение активного угля из фруктовых косточек // Химия твердого топлива, 1998, № 3, с. 33-37.

84. Касьянов Г.И., Нематуллаев И., Палагина И.А. и др. Производство активного угля из скорлупы косточек плодовых культур и его регенерация [Электронный ресурс] режим доступа: <https://cyberleninka.ru/article/n/proisvodstvo-aktivnogo-uglya-iz-...> (дата обращения: 17.06.2018).

85. Уголь активированный кокосовый [Электронный ресурс] Режим доступа: http://aquaboss.ru/page/sorbenti/activated_carbon_coconut. (дата обращения: 11.10.2017).

86. Кокосовый активированный уголь марки NWC™ 12*40 [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://moemgorod.com/product/coconut-shell-gold-activated-carbon/>. (дата обращения: 28.11.2017).

87. Активированный уголь на основе кокосовой скорлупы [Электронный ресурс] Режим доступа: http://professional.ru/soobschestva/predlozheniespros-importeksport/aktivirovannyj_u... (дата обращения: 21.12.2017).

88. Активированные угли из скорлупы кокоса [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://akvamarin74.com/taxonomy/term/29/all>. (дата обращения: 21.12.2017).

89. Кокосовый активный уголь, применяемый в ликероводочной отрасли [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.tekhnosorb.ru/content/kostochkovyj-aktivnyj-ugol-primenjaemyj-v-likerov...> (дата обращения: 21.12.2017).

90. AquaSorbLS. Активированный уголь на основе кокосовой скорлупы [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.irimexkz.ru/company/>. (дата обращения: 21.07.2018).

91. Уголь активированный из скорлупы кокоса (Иргиредмет) [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.irgiredmet.ru/activity/oborud/ugol/>. (дата обращения: 21.07.2018).
92. Технические характеристики активных углей [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://wwtec.ru/index.php?id=49>. (дата обращения: 12.09.2017).
93. Активированные угли из скорлупы кокосового ореха SorbAS (Индия) [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://sibvk.ru/akvakhim/catalog/aktivirovannyj-ugol/aktivirovannye-ugli-iz-skorlupy-k...> (дата обращения: 12.09.2017).
94. AquaSorbCX. Активированный уголь на основе скорлупы кокоса [Электронный ресурс] Режим доступа: http://www.jacobicarbon.ru/aquasorb_cx.htm. (дата обращения: 12.09.2017).
95. Гранулированный активированный уголь [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.water.ru/catalog/active-c.shtml>. (дата обращения: 12.09.2017).
96. Активированный уголь на кокосовой основе (207 С, 607 С, Каусорб) [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://силикагель.рф/ugol-aktivirovannuj/20-aktivirovannyj-ugol-207-s-607-s-ka...> (дата обращения: 21.08.2018).
97. Seriban M., Radeticr B., Kevresan Z., Klasnja M. Adsorption of heavy metals from electroplating wastewater dy wood sawdust // Bioresource Technology, 2007, No. 98, pp. 402-409.
98. Mohammad M., Sen T.K., Maitra S., Dutta B.K. Removal of Zn²⁺ from Aqueous Solution using castor Seed Hull // Water Air Soil Pollut., 2011, No. 215, pp. 609-620.
99. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость: Пер. с англ. М.: Мир. 1984. – 306 с.
100. Со Вин Мьинт, Си ТхуАунг, Нистратов А.В. и др. Эволюция пористой структуры карбонизата кокосового ореха при активации // Сорбционные и хроматографические процессы. 2016, т. 16, № 5, с. 280-284.
101. 101.Козлов В.Н. Пиролиз древесины. – М.: Изд-во АН СССР. 1952. - 282 с.

102. 102.Экология. Справочник. Древесина: сухая перегонка [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://ru-ecology.info/term/47397/> (дата обращения 23.12.2016).

103. Сомин В.А., Комарова Л.Ф. Новые сорбционные материалы для очистки природных и сточных вод –Барнаул: Изд-во Алтайского ГТУ, 2014. – 212 с.

104. Самонин В.В., Подвязников М.Л., Никонова В.Ю., Спиридонова Е.А., Шевкина А.Ю. Сорбирующие материалы, изделия, устройства и процессы управляемой адсорбции. – СПб.: Наука, 2009. – 271 с.

105. Тамамьян А.Н., Хазанов А.А., Зимин Н.А. и др. Способ получения сорбента. Патент РФ № 2145259. Опуъл. 02.19.2000. Бюлл. № 7.

106. Общий органический углерод в воде [Электронный ресурс] режим доступа: <http://www.water2you.ru/articles/khimicheskie-elementy-v-vode-i-pokazateli-kachestva-vod/obshchiy-organicheskiy-uglerod-> (дата обращения: 18.01.2020).

107. Панасюгин А.С., Белый О.А., Ходин В.В. и др. Оценка целесообразности введения нормирования в выбросах в атмосферный воздух и сточных водах по общему содержанию органического углерода в республике Беларусь // Литье и металлургия, 2013, № 2 (70), с. 141-144.

108. Кельцев А.В. Исследование процесса очистки сточных вод коксохимического производства углеродистыми сорбентами. Автореферат дисс. к.т.н. М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1977. – 16 с.

109. Зубахин Н.П., Клушин В.Н., Старостин К.Г., Нистратов А.В. Условия и особенности очистки стоков коксохимического производства углеродными адсорбентами // Кокс и химия, 2015, № 2, с. 39-43.

110. Трубы большого диаметра. [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.tk-rapid.ru/truby-bolshogo-diametra/> (дата обращения: 11.12.2016).

111. Коровкин Е.В. Печь с наружным обогревом. АС СССР № 526754. Опуъл. 30.08.1976. Бюлл. № 32.

112. Бобылев В.Н. Подбор и расчет трубчатых теплообменников. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2003. – 80 с.

113. Парогенераторы, паровые котлы на твердом топливе до 5000 кг пара/час [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.topmash.ru/parovoe-oborudovanie/parogeneratory-na-tverdom-toplive>. (дата обращения: 11.12.2016).

114. Elektor [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.elektor.ru/faq.shtml> (дата обращения: 20.11.2016).

115. KRAFT [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://kraftcompany.ru/postavka/10/57> (дата обращения: 20.11.2016).

116. Методические указания по определению эколого-экономической эффективности технологических процессов и производств в дипломных проектах и работах. – М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1985. – 48 с.

117. Активированный уголь цена: 62 предложения в России [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.regorg.ru/search?q=%E0%EA%F2%E8%E2%E...> (дата обращения: 21.03.2020).

118. Уголь активный кокосовый [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.mtksorbent.ru/ugol-aktivnyj-aktivirovannyj/ugli-aktivnye-na-osnove-kokosa...> (дата обращения: 23.12.2016).