

**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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2021

Работа выполнена на кафедре промышленной экологии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

Научный руководитель доктор технических наук, профессор Клушин Виталий Николаевич, профессор кафедры промышленной экологии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор Глушанкова Ирина Самуиловна профессор кафедры охраны окружающей среды ФГБОУ ВО «Пермский национальный университет»

кандидат технических наук Бураков Александр Евгеньевич доцент кафедры «Техника и технологии производства нанопродуктов» ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет»

Ведущая организация акционерное общество «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии»

Защита диссертации состоится «18» марта 2021 г. в 14 часов на заседании диссертационного совета РХТУ.05.01 федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (125047 г. Москва, Миусская пл., д. 9, ауд. 443, конференц-зал)

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева и на сайте федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

https://muctr.ru/university/departments/ods/inhouse/inhouse_announcements/

Автореферат диссертации разослан « ____ » _____ 2021 г.

Ученый секретарь диссертационного совета РХТУ.05.01
Кандидат технических наук



Стоянова А.Д.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Республика Союз Мьянма – страна с преобладанием в экономике аграрного сектора. Выращивание, сбор и переработку урожая возделываемых культур сопровождает образование крупнотоннажных отходов, в большинстве своем не находящихся эффективного применения, обуславливающих ансамбль проблем экономического и природоохранного плана и требующих изыскания путей их рационального использования в интересах национальной экономики.

Сфера реализации государственной природоохранной деятельности, связанная, в частности, с необходимостью реализации операций эффективной очистки и обезвреживания сбросов и выбросов действующих в стране многочисленных предприятий, требует использования на финишных этапах их обработки активных углей – весьма дорогостоящих на мировом рынке адсорбентов, собственные производства которых практически отсутствуют.

Наряду с этим одной из плодовых культур, повсеместно выращиваемых в Мьянме, является слива. При консервировании, приготовлении разнообразных напитков и ряда других пищевых продуктов с использованием её плодов образуются значительные массы (более 5000 т/год) практически не утилизируемых отходов в виде косточек этих плодов. Имеющиеся источники научно-технической информации указывают на возможность переработки подобных отходов с получением названных адсорбентов достаточно высокого качества.

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

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 (суммарный 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.

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 характеристики 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.

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 работах, включая патент на изобретение, из них 4 статьи в рецензируемых изданиях, в том числе 1 статья в издании, индексируемом в международной базе данных Scopus.

Объем и структура диссертации. Диссертация изложена на 140 страницах, состоит из введения, четырех глав, выводов и списка литературы из 118 позиций, содержит 46 рисунков и 43 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение характеризует ключевые позиции диссертационной работы, её актуальность, состояние освоенности предмета исследования, цель, задачи, научную новизну и практическую значимость, концепцию и методы исследования, положения, выносимые на защиту, характер достоверности результатов исследования, апробацию результатов исследования, публикации по работе и личный вклад в неё автора.

Глава 1 является аналитическим обзором доступных публикаций, связанных с понятием активных углей, их практическим значением, классификацией, структурой, сырьевыми источниками и приёмами промышленного производства. Здесь сформулированы природоохранные проблемы Мьянмы, связанные с выращиванием сливы и переработкой продуктов. Рассмотрены вопросы получения и применения углеродных адсорбентов на базе отходов растительного сырья, включая его уплотненные разновидности. Акцентирована значимость таких отходов, как сырьевой базы для производства активных углей. Обзор завершён выводами и постановкой задач исследования.

Глава 2 содержит описание объектов, экспериментальных установок и основных методов исследования. Здесь охарактеризованы ряд важных для работы свойств фрагментов косточек сливы (рис. 1), объекты углеадсорбционной обработки в виде сточных вод АО «Москокс» и модельных жидкофазных и паровоздушных систем. Представлены методики выполнения экспериментов и аналитические средства, использованные для оценки продуктов термической переработки сырья.



Рисунок 1 – Массив фрагментов скорлупы косточек сливы

Исследования методами сканирующей электронной микроскопии, рентгенофлуоресцентного анализа и низкотемпературной адсорбции азота выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования РХТУ имени Д.И. Менделеева.

Глава 3 состоит из 7 разделов, включающих результаты выполненных экспериментальных исследований наряду с итогами их анализа и обработки.

Раздел 3.1 содержит данные термографических исследований сырья и полученного из него пиролизом карбонизата в защитной атмосфере (рис. 2) и атмосфере стеснённого доступа воздуха, на основании которых установлены целесообразные температурные границы изучения термического воздействия на эти материалы с целью получения активных углей.

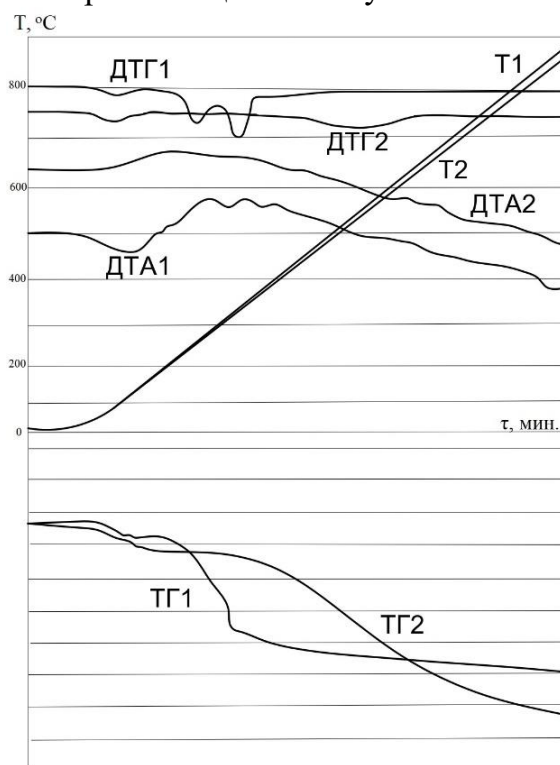


Рисунок 2 – Термограммы порошка фрагментов косточек сливы (1, навеска 574,1 мг, шкала ТГ 1000 мг – нижняя часть термограммы) и полученного из них карбонизата (2, навеска 324,8 мг, шкала ТГ 200 мг) при нагревании образцов в атмосфере азота (цена деления температурной шкалы - верхней части термограммы – 100 °С, горизонтальные реперы – время – 0 – 100 мин)

Здесь же представлены выполненные ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева микрофотографии поверхности фрагмента скорлупы косточки сливы (рис. 3) и спектры элементного состава ее произвольных точек (рис. 4), посредством которых оценены его усредненные показатели (табл. 1).

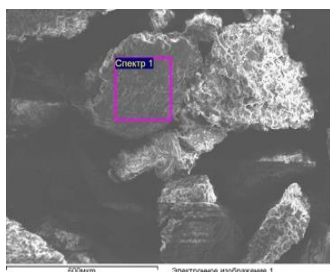


Рисунок 3 – Микрофото поверхности фрагмента скорлупы косточки сливы

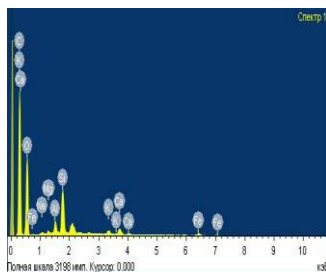


Рисунок 4 – Спектр точки поверхности согласно рисунку 3

Таблица 1 – Усредненный элементный состав поверхности скорлупы косточек сливы

Содержание, % масс				
C	O	Al	Si	Ca
53,5	42,3	0,5	1,8	0,7

Раздел 3.2 представляет данные исследования влияния на результативность пиролиза сырья значений величин параметров, управляющих этой операцией.

Пределы их варьирования, установленные на основании результатов термографии сырья и анализа литературной информации, составили 10-20 °/мин для интенсивности нагревания, 500-700 °С для конечной температуры и 30-120 мин для длительности изотермической выдержки при конечной температуре. На основании исследованных зависимостей технических характеристик полученных карбонизатов от названных параметров установлены целесообразные условия реализации процесса

пиролиза (интенсивность нагревания 15 °/мин, конечная температура 600°C и длительность изотермической выдержки 10 мин), обеспечивающие рациональное сочетание выхода, пористой структуры и поглотительной способности целевого продукта.

Полученный карбонизат (рис. 5) отличают характерный металлический блеск, суммарный объем пор $V_{\Sigma} = 0,68 \text{ см}^3/\text{г}$, объемы сорбирующих пор V_s по парам воды, тетраоксида углерода и бензола – 0,1, 0,06 и 0,18 $\text{см}^3/\text{г}$ соответственно, величины поглощения йода и красителя метиленового голубого (МГ), составляющие 77,2 % и 3,5 мг/г соответственно. Прочность карбонизата при истирании (по МИС) – 98 % (у сырья близка 99,98 %), выход – 30 %, размер зерен в пределах 3-5 мм, насыпная плотность $\sim 0,30 \text{ кг}/\text{дм}^3$ (для сырья 0,59 $\text{кг}/\text{дм}^3$), влагосодержание около 1,9 % (у сырья ~ 7 %), зольность $\sim 2,7$ % (~ 1 % у сырья). Элементный состав (в % масс.) органической части карбонизата (знаменатель), сравненный с таковым воздушно-сухого сырья (числитель) представлен 52,51/85,37 С, 51,47/10,20 О, принятого по разности, 5,76/3,99 Н и 0,26/0,44 N.



Рисунок 5 – Массив зерен карбонизата

Согласно сведенному материальному балансу, наиболее массовый продукт термоллиза сырья – конденсат (45,33 %), несколько ниже выход карбонизата (37,17 %) и существенно ниже таковой неконденсируемых газов (17,5 %). В разделе отражены показатели карбонизата, подобные представленным на рис. 3 и 4.

Раздел 3.3 отражает результаты исследования влияния условий активации водяным паром фрагментов карбонизата скорлупы косточек сливы на технические показатели активного угля. В определенных по данным термографии и литературных источников интервалах изменения управляющих параметров (интенсивность нагревания 5-20 °/мин, предельная температура 750-900 °С, длительность изотермической выдержки 0-60 мин, удельный расход пара 5-20 г на 1 г активного угля) выявлены целесообразные условия активации: удельный расход водяного пара 15 г/г, интенсивность нагревания 15 °/мин до 850 °С и длительность изотермической выдержки целевого продукта при этой температуре 60 мин.

Поверхность зерен полученного активированного угля, в отличие от карбонизата, обладала матовым оттенком. Уголь имел размер частиц 3-5 мм, насыпную плотность 0,24 $\text{кг}/\text{дм}^3$, содержание влаги и золы около 1,7 и 3,5 % соответственно, выход к сырию 23,8 % и прочность при истирании 90 %. Характеристики пористой структуры: суммарный объем пор $V_{\Sigma} = 0,92 \text{ см}^3/\text{г}$, объемы сорбирующих пор V_s по парам воды, тетраоксида углерода и бензола – 0,19, 0,34 и 0,37 $\text{см}^3/\text{г}$ соответственно, величины поглощения йода – 86,7 % и красителя метиленового голубого – 152 мг/г. Элементный состав органической компоненты представлен (в масс. %): 94,3 - С, 2,82 - О, 2,35 - Н и 0,53 - N. Охарактеризованные сведения позволяют классифицировать полученный активный уголь как весьма прочный зерненный адсорбент с долей сорбирующих пор на уровне 40 % от суммарного объема.

В этом же разделе представлены данные электронной микроскопии и рентгенофлуоресцентного анализа для активированного угля, данные материального баланса процесса активации, указывающие на значительный выход конденсата (86,73 %), обусловленный существенным удельным расходом водяного пара. Также здесь приведено сопоставление экспериментальных характеристик активированного угля из скорлупы косточек сливы с литературными данными для образцов активных углей, полученных из других видов растительного сырья аналогичными методами, подтверждающее конкурентоспособность этого адсорбента при организации его производства.

Раздел 3.4 состоит из 3-х подразделов, содержащих результаты исследования пористой структуры и адсорбционных свойств полученных углеродных адсорбентов.

Подраздел 3.4.1 представляет результаты оценки статической ионообменной способности (СОЕ) образцов углеродных адсорбентов. Они лишены катионообменной способности, хотя и демонстрируют анионообменную способность. Величина СОЕ, равная 1,0 для карбонизата и 1,6 мг-экв/г для активного угля обуславливает практическую бесперспективность их использования для извлечения большинства ионов тяжелых металлов из водных растворов и, в частности, из производственных сточных вод.

Подраздел 3.4.2 характеризует способность карбонизата (К) и активного угля (АУ) к выщелачиванию (растворимости) в дистиллированной воде. С данной целью были осуществлены контакты полученных углеродных адсорбентов с дистиллированной водой с последующим определением соответствующих сухих и прокаленных остатков. При дозе 20 г/л и длительности контакта фаз настаиванием в течение суток величины сухих и прокаленных остатков К/АУ составили 74/50 и 31/22 мг/л соответственно. Данные свидетельствуют о закономерном сокращении загрязнения дистиллированной воды при переходе от карбонизата к материалу более жесткого термического воздействия – активному углю. Величины рН водных вытяжек составили ~5 для карбонизата и ~6 для активного угля.

Подраздел 3.4.3 содержит оценку параметров пористой структуры полученных углеродных адсорбентов методом низкотемпературной (77 К) адсорбции азота. Изотермы адсорбции-десорбции на полученном карбонизате (рис. 6), имеют незамкнутую петлю гистерезиса, указывающую на вероятность частичной хемосорбции им азота. По классификации Брунауэра С., Деминга Л., Деминга У., Теллера Э. подобные изотермы адсорбции характерны для адсорбентов первого структурного типа, характеризующего преимущественно микропористые твердые тела. Рис. 7 выражает распределение объема пор карбонизата по размерам. Замкнутая петля гистерезиса рис. 8 указывает на физическую природу (обратимость) адсорбции азота полученным активным углем. Кривая зависимости рис. 9 трансформирована от близкой к линейной на рис. 7 до выражено выгнутой по отношению к оси абсцисс, свидетельствуя о сокращении объема переходных пор и, как следствие, о совершенствовании пористой структуры целевого продукта.

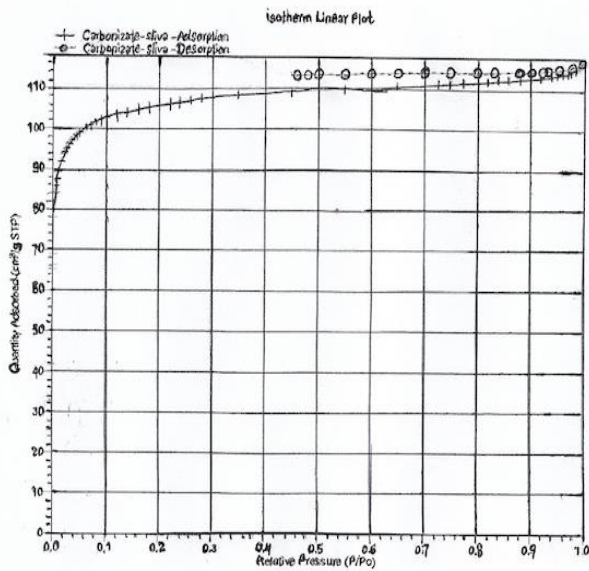


Рисунок 6 – Изотермы адсорбции-десорбции азота при 77 К на карбонизате

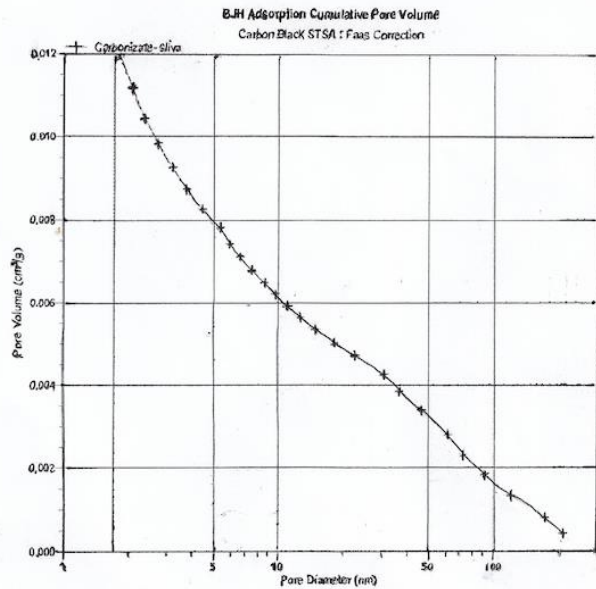


Рисунок 7 – Распределение объема пор карбонизата по размерам

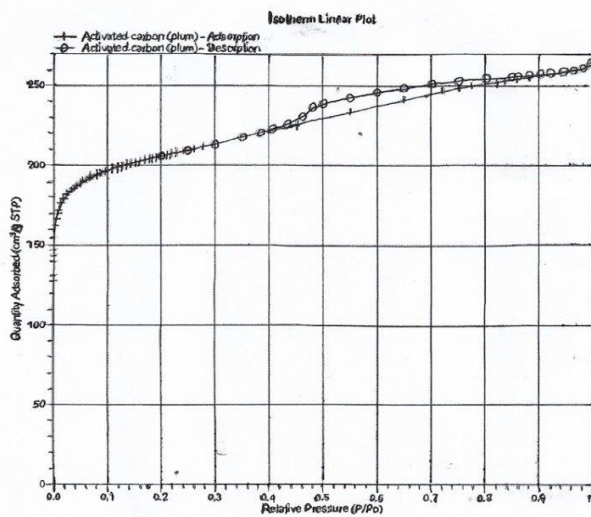


Рисунок 8 – Изотермы адсорбции - десорбции азота при 77 К на активном угле

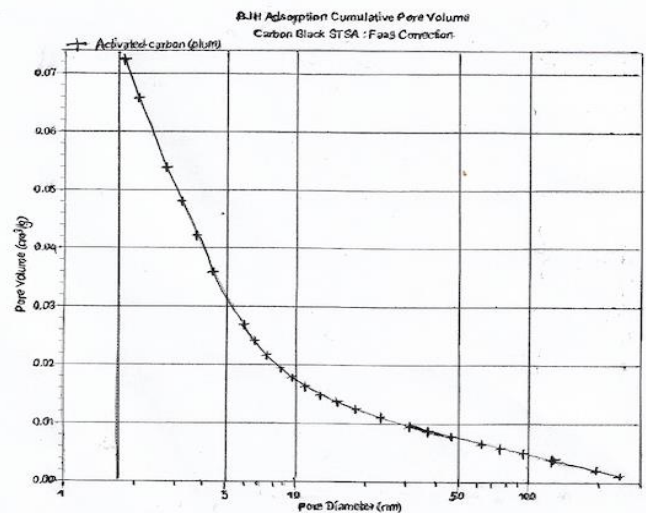


Рисунок 9 – Распределение объема пор активного угля по размерам

(Quantity Adsorbed - Адсорбированное количество (cm^3/gSTP), Relative Pressure - Относительное давление (P/P_0), Pore Volume - Объем пор (cm^3/g), Pore Diameter - Диаметр пор (nm), Carbonizate - Adsorption-Desorption – Карбонизат - Адсорбция-Десорбция, Activated Carbon - Adsorption-Desorption – Активный уголь- Адсорбция-Десорбция)

Раздел 3.5 представлен 4-мя подразделами, в которых охарактеризованы побочные продукты операций пиролиза скорлупы косточек сливы и активации паром их карбонизата в виде неконденсируемых газов и конденсатов. Приведены результаты перегонки последних на песчаной бане. Обсуждены вопросы утилизации и обезвреживания названных продуктов.

Раздел 3.6, включающий 4 подраздела, содержит сведения о сопоставительной эффективности использования активного угля, полученного из скорлупы косточек

сливы, в решении наиболее распространенных на практике прикладных природоохранных задач.

Подраздел 3.6.1 представляет результаты исследования кинетики и равновесия адсорбции образцами полученного в работе активированного угля паров летучих органических растворителей из их смесей с воздухом на примере н-бутанола (рис. 10 и 11).

Результаты (рис. 10), 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.

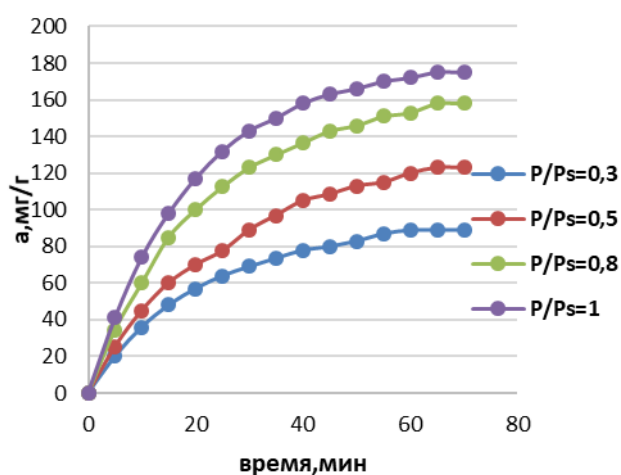


Рисунок 10 – Кинетика адсорбции паров н-бутанола из их смесей с воздухом активным углем на базе скорлупы косточек сливы при 20 °C и различных P/P_s

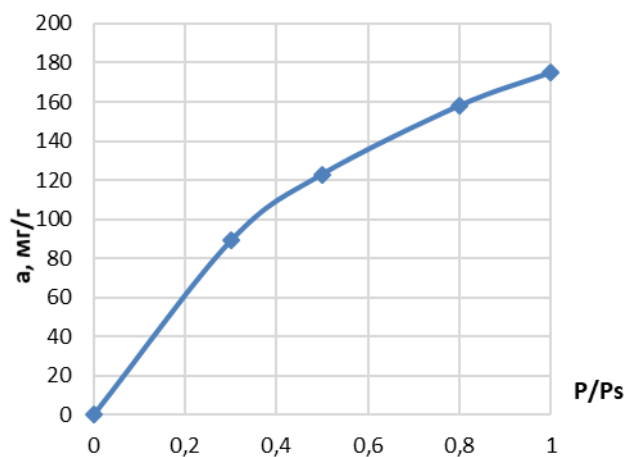


Рисунок 11 – Изотерма адсорбции паров н-бутанола на активном угле при 20 °C ($A = 175 \cdot (P/P_s)^{0,41}$)

Привлечение для описания адсорбционного равновесия ряда теорий позволило установить лучшую пригодность для этой цели уравнения Ленгмюра, посредством которого было определено значение удельной поверхности активного угля (856,9 м²/г), хорошо совпадающее со значениями (846,7 и 827,2 м²/г), вычисленными по уравнениям Дубинина-Радушкевича и Дубинина-Астахова из приведенных выше данных низкотемпературного поглощения азота.

Результаты эксплуатации угля в циклическом режиме поглощения паров бензола в условиях термической регенерации насыщенного адсорбента при 150 °C с последующим охлаждением в токе чистого воздуха и насыщения при $P/P_s=1$ характеризуют данные рис. 12. Они 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.

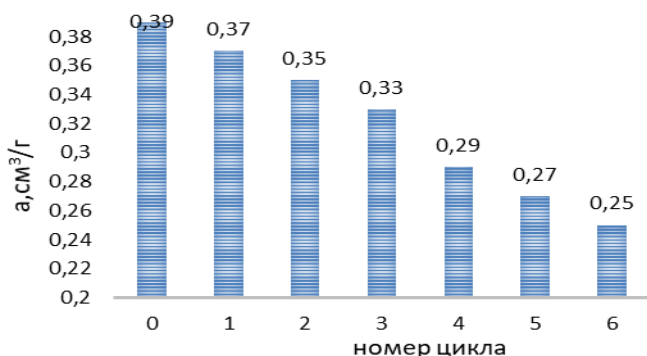


Рисунок 12 – Эффективность циклического улавливания активным углем паров бензола из его смеси с воздухом при 20°C и $p/p_s = 1$

Здесь же показано, что эффективность улавливания паров летучих органических растворителей активным углем на базе скорлупы косточек сливы существенно выше эффективности, обеспечиваемой в сопоставимых условиях активными углями, полученными из отходов предприятий Мьянмы в виде оболочек семян манго и обрезков древесины бирманского железного дерева.

Подраздел 3.6.2 характеризует способность активных углей, полученных из скорлупы косточек сливы, к эффективному извлечению фенола низких концентраций из его водных растворов, представляющему собой весьма важную задачу в подготовке питьевой воды. Показано, что при обработке модельного раствора в воде фенола с концентрацией 0,01 мг/л дозами образцов углей (несколько различающихся условиями получения) в 1 г/л и времени контакта фаз 30 мин, остаточное содержание фенола составило 0,0077-0,0083 мг/л. Это значение было существенно ниже значения остаточного содержания фенола в воде после применения с той же целью обнаруженного патентным поиском прототипа (активного угля из скорлупы орехов и плодовых косточек, полученного при схожих условиях), которое составило 0,018 мг/л. Этот результат послужил основанием для подачи в Роспатент заявки на изобретение.

Подраздел 3.6.3 содержит сведения, характеризующие активный уголь на основе скорлупы косточек сливы (СКС), как агент очистки от органических примесей многокомпонентных стоков на примере стоков с территории коксохимического производства АО «Москокс». На рис. 13 представлены кинетические кривые очистки стоков АО «Москокс» различными дозами угля СКС.

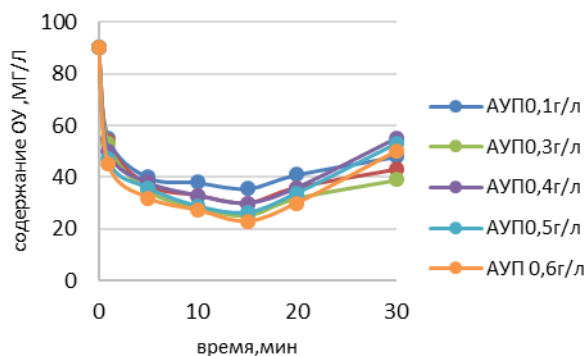


Рисунок 13 – Кинетика очистки стока АО «Москокс» различными дозами активного угля СКС фракции 0,25 – 0,5 мм (20 оС, $Re_m = 94000$)

Представленные на этом рисунке результаты указывают на возможность удаления контролируемых показателем органического углерода загрязняющих веществ из обрабатываемого стока до уровня требований санитарных нормативов дозами угля, превышающими $0,2 \text{ кг/м}^3$.

Рис. 14 иллюстрирует кинетику удаления аналогичных загрязнений из тех же стоков, отобранных в климатически отличные периоды года и имеющих неодинаковый состав активными углями на базе различных древесных отходов (марок БАУ и ЖДАУ на базе древесины березы и железного дерева соответственно, МАУ на основе оболочек семян манго и САУ на базе скорлупы косточек сливы) в достаточно близких условиях контакта фаз. Как свидетельствуют характеризующие рис. 14 зависимости, полученный в работе активный уголь существенно превосходит ряд сопоставленных с ним адсорбентов в возможности и эффективности глубокой очистки с его использованием стоков АО «Москокс».

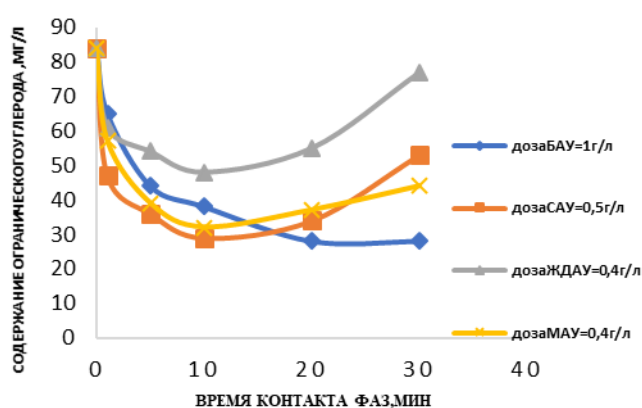


Рисунок 14 – Кинетика очистки стоков АО «Москокс» разными активными углями на древесной основе (зерна фракции 0,5-1,0 мм, 20 °С, интенсивность перемешивания различна)

Данные рис. 13 и 14 указывают также на необходимость отделения угля от воды примерно через 10-20 минут контакта фаз с целью прерывания взаимодействия, приводящего в дальнейшем к вторичному загрязнению обрабатываемой воды (кроме активированного угля марки БАУ). Факт такого загрязнения в случае углеадсорбционной обработки многокомпонентных сточных вод связывают с явлениями конкурентной вытеснительной адсорбции.

Подраздел 3.6.4 содержит оценку углеродных адсорбентов на основе скорлупы косточек сливы как агентов фиксации плавающих пленочных нефтепродуктов на примере дизельного топлива.

Эти процессы проявляются в исчезновении сплошности пленки топлива и стягивании ее фрагментов к отдельным частицам порошков адсорбентов или их агломератам, практически завершаясь в течение 3-5 мин (рис. 15).

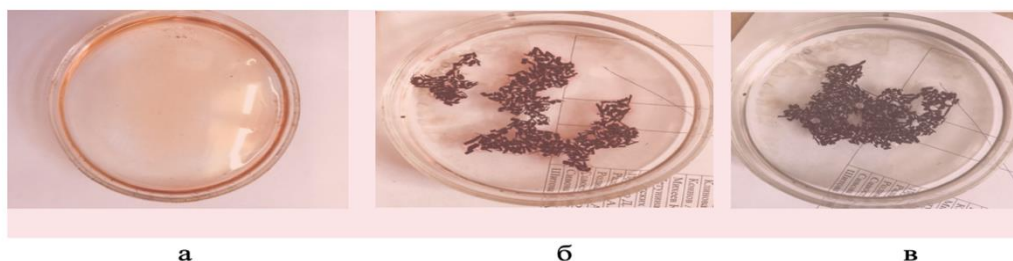


Рисунок 15 – Развитие процесса фиксации пленки дизельного топлива толщиной 0,1 мм порошком активного угля паровой активации фракции 0,5-1,0 мм: длительность контакта фаз (мин): а) 0, б) 1 и в) 30

Дальнейшее развитие контакта фаз не дает заметных изменений, а сформировавшиеся агрегаты «адсорбент-топливо» различных форм и размеров сохраняют плавучесть в течение многих дней. Результативность контакта фаз иллюстрируют данные рис. 16 и 17.

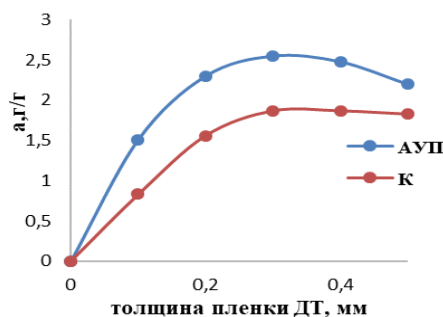


Рисунок 16 – Связь величины фиксации дизельного топлива с толщиной его пленки

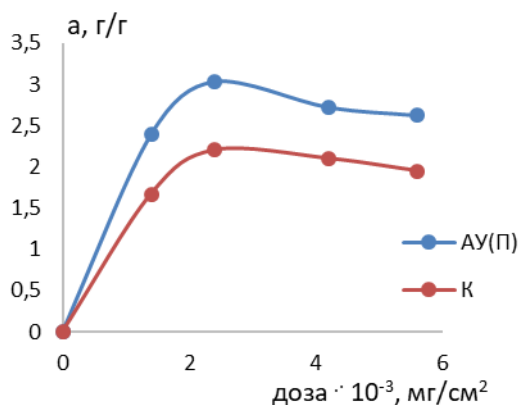


Рисунок 17 – Связь фиксации пленки дизельного топлива толщиной 0,3 мм с дозой адсорбента фракции 0,5-1,0 мм

На рис. 16 и 17 К – карбонизат скорлупы косточек сливы, АУП – активный уголь его паровой активации, длительность контакта фаз 24 ч. Эффективность циклического использования активного угля при регенерации его из собранных с поверхности воды агрегатов обработкой CCl_4 с последующим избавлением от остатка растворителя в сушильном шкафу при $110\text{ }^\circ\text{C}$ и остыванием в бюксе падает в течение первых 4-х регенераций, стабилизируясь далее на уровне $\sim 90\%$ от начальной.

В разделе 3.7 приведена оценка целесообразности химической активации скорлупы косточек сливы с применением ZnCl_2 , NaOH , H_3PO_4 , H_2SO_4 , K_2CO_3 и Na_2CO_3 . Совокупность результатов выполненных экспериментов исключает такую целесообразность, хотя и позволяет констатировать появление определенной катионообменной способности у активного угля, полученного химической активацией с Na_2CO_3 .

Глава 4 представлена тремя подразделами, освещающими вопросы практической реализации предлагаемой технологии и её технико-экономического обоснования.

В разделе 4.1 представлены принципиальная аппаратурно-технологическая схема утилизации скорлупы косточек сливы при производстве активных углей (рис.18) и перечень ее основного оборудования.

В разделе 4.2 изложено описание существа реализации предлагаемой технологии.

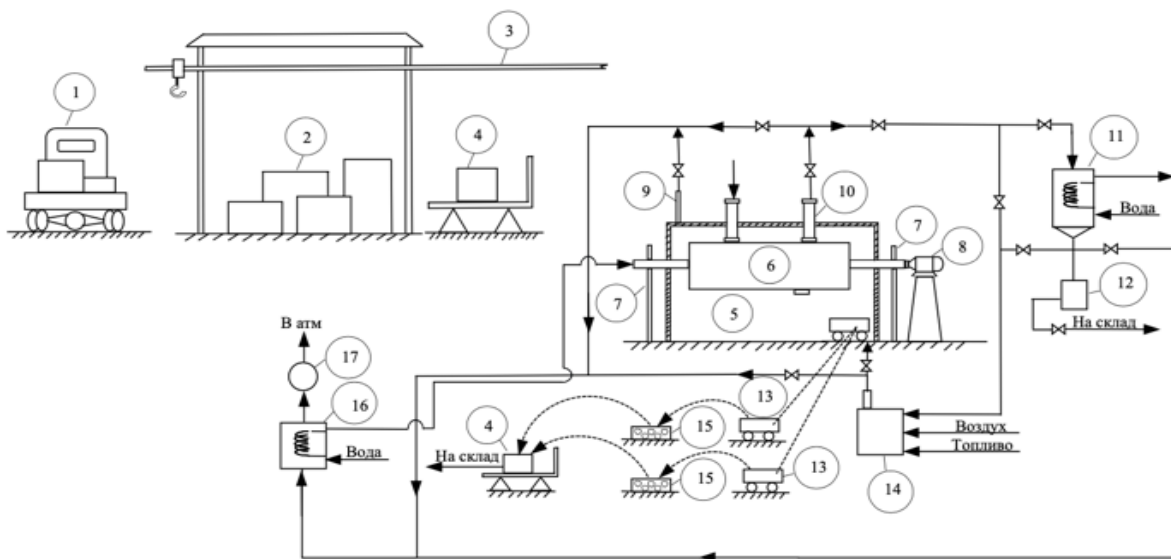


Рисунок 18 – Аппаратурно-технологическая схема производства активных углей из скорлупы косточек сливы:

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

В разделе 4.3 охарактеризованы предпосылки и условия организации производства, ориентированного на функционирование в течение 250 дней в году в 8-часовом суточном режиме с получением 100 т/год активных углей, наряду с итогами его технико-экономической оценки в виде данных табл. 2.

Таблица 2 – Проектная калькуляция себестоимости целевой продукции

Статья калькуляции	Ед. измерения	Цена за единицу, \$ США	Затраты на годовой выпуск		Себестоимость 1 т 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				8179,16		81,79

эксплуатации оборудования						
Всего						428,03

Достаточно высокая себестоимость производства активного угля на базе скорлупы косточек сливы обусловлена периодической реализацией характеризуемой технологии и, очевидно, может быть сокращена при непрерывном функционировании производства.

В настоящее время в России оптовые цены на активные угли на древесной основе согласно размещенной в сети интернет информации 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. 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 предполагаемого экономического эффекта (Э) при реализации 100 тонн в год этой продукции, как разность отпускной цены и приведенных затрат, умноженную на массу ее годового производства: $\text{Э} = [80000 - (521,83 \cdot 65)] \cdot 100 = 4608105$ 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 Н₂О, ССl₄ и С₆Н₆, - 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 Н₂О, ССl₄ и С₆Н₆ 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 аппаратурного 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.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Saw Win Myint, Zaw Ye Naing, **Min Thu**, Myat Min Thu, Klushin V.N. Inexpensive resources of Myanmar as a source of carbon adsorbents // International Journal of Modern Agriculture. – 2020. – Vol. 9. – № 3. – P.342-350. (Scopus) (доля автора 15 %)

2. Наинг Линн Сое, Зин Мое, **Мин Тху** и др. Углеродные адсорбенты на базе растительных отходов Мьянмы как средства очистки производственных выбросов и сбросов // Сорбционные и хроматографические процессы. –2019. –Т. 19. – № 5. – С. 574-581. (Chemical Abstracts, ВАК) (доля автора 18 %)

3. Со Вин Мьинт, Наинг Линн Сое, Зин Мое, **Мин Тху** и др. Термический рециклинг растительных отходов Мьянмы с получением углеродных адсорбентов // Башкирский химический журнал. –2020.–Т. 27.–№ 1.–С. 61-67. (Chemical Abstracts, ВАК) (доля автора 15 %)

4. Со Вин Мьинт, **Мин Тху**, Наинг Линн Сое и др. Особенности активных углей, полученных химическим модифицированием из отходов растительного сырья республики Союз Мьянма // Химическая промышленность сегодня. – 2020. – № 1. – С. 32-35. (Chemical Abstracts, ВАК) (доля автора 18 %)

Тезисы докладов на международных и российских конференциях:

5. **Мин Тху**, Мьят Мин Тху, Со Вин Мьинт, Клушин В.Н. Характер деструкции отходов переработки урожая слив и выращивания хлопчатника под воздействием температуры // Тезисы докладов международной конференции молодых ученых по

химии и химической технологии «МКХТ-2017» – Москва, 2017. – Т. XXXI. – № 9. – С. 42-44. (доля автора 30 %)

6. **Мин Тху**, Мьят Мин Тху, Со Вин Мьинт, Клушин В.Н. Пористая структура и сорбционная способность продукта термоллиза скорлупы косточек сливы // Материалы международной конференции «Химическая технология функциональных наноматериалов» – Москва, 2017. – С. 169-170. (доля автора 26 %)

7. **Мин Тху**, Мьят Мин Тху, Со Вин Мьинт и др. Показатели эффективности переработки фрагментов оболочек косточек сливы на углеродные адсорбенты путем парогазовой активации // Труды III Всероссийской научной конференции «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов» – Иваново, 2018. – С. 144-145. (доля автора 37 %)

8. **Мин Тху**, Мьят Мин Тху, Со Вин Мьинт и др. Условия получения активных углей из фрагментов скорлупы косточек сливы // Сборник статей научно-практической конференции с международным участием «Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность – 2018» - Севастополь, 2018. – С. 796-798. (доля автора 45 %)

9. **Мин Тху**, Мьят Мин Тху, Со Вин Мьинт и др. Технологические основы переработки отходов возделывания хлопчатника и консервирования сливы с получением активных углей // Тезисы докладов международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2018» – Москва, 2018. – Т. XXXII. – № 12. – С. 64-66. (доля автора 25 %)

10. Со Вин Мьинт, Наинг Линн Сое, Зин Мое, **Мин Тху** и др. Возможное направление сокращения пожарной и экологической опасности, связанной с обращением с растительными отходами в Республике Союз Мьянма // Материалы II международной научно-практической конференции «Безопасность жизнедеятельности: проблемы и решения – 2018» – Курган, 2018. – С. 121-124. (доля автора 15 %)

11. **Мин Тху**, Мьят Мин Тху, Со Вин Мьинт и др. Показатели пористой структуры и адсорбционной способности целевых продуктов трансформации в активные угли оболочек косточек сливы // Сб. статей международной научно-практической конференции «Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность – 2019» г. Севастополь. Сев. ГУ, 2019, с. 1055-1059. (доля автора 56 %).

12. Наинг Линн Сое, Зин Мое, **Мин Тху** и др. Способность дисперсных отходов переработки растительного сырья в активные угли к фиксации пленочных нефтепродуктов // Сборник статей научно-практической конференции с международным участием «Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность – 2019» – Севастополь, 2019. – С. 1152-1155. (доля автора 10 %)

13. Наинг Линн Сое, Зин Мое, Со Вин Мьинт, **Мин Тху** и др. Новые адсорбенты из растительных отходов Мьянмы для решения экологических задач // Тезисы докладов международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2019» – Москва, 2019. – Т. XXXIII. – № 5. – С. 54-58. (доля автора 12 %)

Патент:

14. Клушин В.Н., Мухин В.М., **Мин Тху** и др. Способ получения активного угля из косточек плодовых деревьев. // Патент РФ № 2715538, опубл. 28.02.20, Бюл. № 7. (доля автора 20 %).