

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

На правах рукописи

**Ву Ким Лонг**

**Рециклинг отходов производства изделий авиационной техники  
на базе ПКМ с целью регенерации углеродных волокон и  
получения активных углей**

05.17.01 Технология неорганических веществ

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель:  
доктор технических наук, профессор  
Клушин Виталий Николаевич

Москва – 2020

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	5
Глава 1. Аналитический обзор.....	13
1.1 Синтетические полимерные композиционные материалы (ПКМ), используемые для производства авиационных изделий .....	13
1.1.1 Общие сведения и состояние использования ПКМ.....	13
1.1.1.1 Органопластики, углепластики и стеклопластики как композитные материалы в авиации .....	13
1.1.1.2 Принципы формирования терморектопластов, термоэластопластов и термопластов на основе волокна ПКМ.....	22
1.1.1.3 Рынок углеволокна и препрегов.....	27
1.1.2 Классификация по структуре.....	29
1.1.3 Классификация по целям применения .....	33
1.1.4 Оценка ценности переработки ПКМ.....	35
1.2 Отходы ПКМ.....	36
1.2.1 Стойкость ПКМ .....	36
1.2.1.1 Механическая стойкость ПКМ.....	36
1.2.1.2 Термическая стойкость .....	42
1.2.1.3 Химическая стойкость .....	43
1.2.2 Источники образования и направления использования отходов ПКМ.....	46
1.2.3 Современные методы утилизации отходов ПКМ .....	47
1.3 Общие сведения об активных углях.....	50
1.3.1 Понятие .....	50
1.3.2 Сырьевые источники.....	52
1.3.3 Производство активных углей из отходов пластмасс.....	55
1.3.4 Области использования .....	60
1.3.5 Регенерация и реактивация активных углей .....	62
1.4 Выводы.....	66
1.5 Задачи исследования .....	66
Глава 2. Объекты и методы исследования.....	67
2.1. Характеристика объектов исследования.....	67
2.1.1 Углепластики и органопластики, как отходы ФГУП «ВИАМ» .....	67
2.1.2 Каменноугольная смола .....	69

2.2. Объекты углеадсорбционной обработки .....	70
2.2.1 Сточные воды АО «Москокс».....	71
2.2.2 Модельные жидкофазные системы .....	72
2.2.2.1. Раствор ацетона .....	72
2.2.2.2. Водный раствор фенола .....	72
2.2.2.3. Водные растворы бензола и толуола.....	72
2.2.2.4 Растворы ионов тяжелых металлов .....	73
2.2.2.5 Система «вода – пленка дизельного топлива».....	73
2.2.3 Модельные паровоздушные смеси (ПВС) углеводородов .....	73
2.3. Экспериментальные установки и методики.....	73
2.3.1 Установка пиролиза .....	73
2.3.2 Установка химической активации сырья .....	75
2.3.3 Установка изучения кинетики и равновесия в системе «ПВС – активный уголь».....	75
2.3.4 Термографические исследования .....	76
2.3.5 Контакт и разделение фаз при оценке растворимости в воде углеродных материалов и углеадсорбционной обработке сточных вод .....	77
2.4 Аналитические средства и методики.....	77
2.4.1 Определение содержания влаги .....	77
2.4.2 Определение зольности .....	77
2.4.3 Методика определения объемов сорбирующих пор.....	77
2.4.4 Определение суммарного объема пор.....	78
2.4.5 Определение прочности при истирании.....	78
2.4.6 Определение прочности при сжатии.....	78
2.4.7 Определение сорбционной активности по йоду.....	78
2.4.8 Определение сорбционной активности по метиленовому голубому.....	78
2.4.9 Метод низкотемпературной адсорбции азота.....	79
2.4.10 Метод спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) .....	79
2.4.11 Методика анализа фенола .....	80
2.4.12 Газохроматографическое определение органического углерода (ОУ) в сточной воде.....	80
Глава 3. Разработка основ технологии рециклинга отходов ПКМ с целью регенерации углеродных волокон и получения активных углей.....	81
3.1 Исследование сырья.....	81
3.2 К обоснованию рациональных условий пиролиза сырья.....	91
3.3 Исследование рациональных условий химической активации органопластика О-2 в исходном и гранулированном виде .....	94

3.3.1 Влияние добавки гидроксида калия на адсорбционные свойства активного угля .....	94
3.3.2 Влияние режима активации на адсорбционные свойства активного угля.....	98
3.3.3 Формование с получением гранулированного активного угля .....	100
3.4 Побочные продукты химической активации .....	106
3.4.1 Газы активации .....	107
3.4.2 Конденсат химической активации.....	109
3.5 Аспекты прикладного использования целевых и побочных продуктов.....	110
3.5.1 Очистка воздуха от паров углеводородов .....	110
3.5.2 Очистка производственных и модельных сточных вод.....	114
3.5.2.1 Очистка сточной воды АО «Москокс» .....	114
3.5.2.2 Удаление пленки дизельного топлива с поверхности воды .....	115
3.5.2.3 Очистка воды от ацетона.....	117
3.5.2.4 Адсорбция фенола из растворов .....	121
3.5.2.5 Извлечение бензола и толуола .....	123
3.5.2.6 Извлечение ионов тяжелых металлов .....	124
3.5.3 Возможность регенерации и циклического использования полученного активного угля.....	128
3.6 Повышение прочности активных углей из отходов органопластиков введением армированных вторичных углеродных волокон .....	129
Глава 4. К технико-экономической оценке разработанной технологии.....	132
4.1 Принципиальная аппаратурно-технологическая схема .....	132
4.2 Описание аппаратурно-технологической схемы.....	132
4.3 Ориентировочная технико-экономическая оценка разработанной технологии.....	134
ВЫВОДЫ.....	140
Список литературы.....	142

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность проблемы

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) с ожидаемым общим объемом выпуска в России в 2020 г. в размере 118 тысяч тонн в год активно используют практически во всех отраслях промышленности. С учетом этого объем ПКМ, подлежащих утилизации, по различным оценкам может достигать 1–3 % от годового производства. Для широкого круга таких отходов, имеющих высокие значения показателей термической и химической стойкости к внешним воздействиям окружающей среды, механической прочности и стоимости входящих в них углеродных наполнителей (у рубленого углеродного волокна 3–5,5 тыс. руб./кг), проблема утилизации носит как экономический, так и экологический характер.

Все методы утилизации отходов угле-, органо- и стеклопластиков, ориентированные на выделение армирующего наполнителя (волокна), объединяет необходимость разрушения матрицы (связующего), сопровождаемого получением различных продуктов переработки. При сопоставлении возможных методов показано, что для максимального сохранения свойств каждого наполнителя предпочтителен свой метод утилизации: для углепластиков, например, это пиролиз и сольволиз, для стеклопластиков – пиролиз. Отмечено, что при пиролизе отходов органопластиков, при нагревании которых наполнитель обычно разрушается вместе со связующим веществом, в ряде случаев можно ориентироваться на получение достаточно дорогостоящих и эффективных углеродных адсорбентов типа активированных (активных) углей. Данные адсорбенты могут быть использованы в многочисленных промышленных производствах для рафинирования газовых и жидких сред и потоков, в различных смежных отраслях экономики, а также при решении широкого круга задач защиты окружающей среды.

## **Степень разработанности темы исследования**

Значительный ряд научно-технических публикаций и источников патентной информации указывает на возможность и эффективность переработки отходов органопластиков с получением углеродных адсорбентов. Тем не менее, проблема утилизации с названной целью отходов производства ПКМ, образующихся на российских авиационных предприятиях, разработана весьма скромно, что обуславливает необходимость её более глубокого исследования.

## **Цель и задачи исследования**

Целью работы является технологическое обоснование рециклинга отходов производства изделий авиационной техники на базе ПКМ, ориентированное на регенерацию углеродных волокон и получение активных углей.

Для достижения этих целей в работе решены следующие задачи:

- термографическое исследование отходов угле- и органопластиков для выявления рациональных условий термического воздействия на них при пиролизе и особенностей их деструкции;
- исследование закономерностей операций пропитки сырья гидроксидом калия и влияния параметров химической активации импрегнированных композиций на технические характеристики получаемого активного угля, обуславливающего рациональные условия реализации данного процесса;
- разработка основ технологии производства на названной основе с использованием каменноугольной смолы гранулированных активных углей;
- решение задачи упрочнения гранул получаемого активного угля введением в сырьевую композицию для их производства вторичных углеродных волокон, полученных термической переработкой отходов органопластиков, в качестве армирующих компонентов;
- изучение структурных показателей и поглотительной способности целевых продуктов названной переработки;

- установление материального баланса процесса получения активного угля, реализуемого в рациональных условиях, с оценкой состава и ряда свойств побочных продуктов;
- оценку сравнительной эффективности использования полученных углеродных адсорбентов в решении прикладных задач очистки производственных выбросов и сбросов с установлением их особенностей, кинетических и равновесных закономерностей;
- разработку технологической схемы производства гранулированных активных углей на базе названных отходов и ее аппаратного оформления;
- выполнение ориентировочного технико-экономического обоснования разработанной технологии.

### **Научная новизна**

В работе впервые с использованием образцов отходов ПКМ, предоставленных ВИАМ:

- разработаны основы технологии гранулированных активных углей на базе отходов ПКМ методом химической активации с КОН;
- установлен характер и выявлены закономерности влияния на выход и технические характеристики целевого продукта условий пропитки сырья раствором КОН и с использованием метода математического планирования эксперимента - интенсивности нагревания сырьевых композиций, конечной температуры и длительности изотермической выдержки при ней получаемого активного угля;
- с привлечением метода низкотемпературной адсорбции азота выявлены закономерности трансформации пористой структуры целевых продуктов при переходе от их порошковой формы к гранулированной;
- с привлечением спектроскопии комбинационного рассеяния на поверхности полученного активного угля выявлено наличие кислородсодержащих групп, потенциально свидетельствующее о способности этого материала к извлечению ионов тяжелых металлов;

- определены кинетические и равновесные характеристики полученных адсорбентов в процессах рекуперации паров летучих растворителей (на примере извлечения н-бутанола из смесей его паров с воздухом), сопоставленные с таковыми активного угля марки AP-A; выявлены закономерности и особенности поглощения ими органических примесей из многокомпонентных сточных вод (на примере обработки стоков с территории коксохимического производства ОАО «Москокс»);
- обоснована возможность термической переработки отходов производства ПКМ с получением вторичных углеродных волокон, обеспечивающих повышение прочности получаемых гранулированных активных углей при их введении в количестве 1 % масс. в качестве армирующего материала в сырьевые композиции для их производства.

### **Практическая значимость**

- обоснована принципиальная возможность использования отходов производства ПКМ-изделий авиационной техники в качестве сырья для получения методом химической активации активных углей высокого качества;
- показано, что полученные порошковые, гранулированные и армированные активные угли не имеют отличий в их поглотительной способности;
- обнаружена уникальная способность полученных активных углей к глубокому извлечению бензола и толуола из их водных растворов низкой концентрации;
- предложена аппаратурно-технологическая схема разработанной технологии и выполнено её ориентировочное технико-экономическое обоснование, свидетельствующее о целесообразности её практической реализации;
- путем сопоставительных исследований выявлена перспективность эффективного использования полученных активных углей в решении задач

очистки и обезвреживания газовых и жидких сред от загрязняющих примесей.

### **Методология и методы исследования**

Методология и методы исследования обусловлены целенаправленностью и итогами выполненного литературного обзора, резюмированными постановкой основных задач работы. В качестве сырья использованы образцы углепластиков и органопластиков, предоставленные Федеральным государственным унитарным предприятием «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов (ВИАМ)». Экспериментальные исследования, связанные с термическим воздействием на испытываемые материалы, выполнены с привлечением установок лабораторных масштабов, снабженных современными средствами КИП и А. При оценке свойств сырья и продуктов его переработки использованы термография, традиционные методы оценки их технических характеристик, низкотемпературная адсорбция азота, спектроскопия комбинационного рассеяния, приемы гравиметрии (включая весы Мак-Бена) и объемного анализа, газовая хроматография. Полученные результаты доложены и обсуждены на конференциях различного уровня, обобщены в виде ряда публикаций.

### **Основные положения, выносимые на защиту**

- результаты термографии отходов ПКМ в атмосферах азота и воздуха;
- оптимальные условия реализации процессов пиролиза углепластиков и химической активации органопластиков с КОН, обуславливающие рациональное сочетание выхода и качества целевых продуктов;
- показатели выхода, технических характеристик, пористой структуры и поглотительной способности целевых продуктов операций химической активации;
- данные аналитических исследований побочных продуктов пиролиза;

- оптимальные условия получения и результаты оценки технических характеристик гранулированного активного угля, а также такие повышения его прочности введением армирующих вторичных углеродных волокон;
- данные сопоставительной эффективности использования полученных активных углей в решении задач глубокой очистки ряда газовых и жидких сред, демонстрирующие их очевидные преимущества;
- аппаратно-технологическая схема производства гранулированных активных углей из отходов органопластика и итоги её ориентировочного технико-экономического обоснования;

**Характер достоверности результатов исследования** связан в основном с операциями взвешивания материалов на аналитических весах, использованием аналитических методик, в большинстве представляющих собой государственные стандарты, и оборудования центра коллективного пользования РХТУ имени Д.И. Менделеева. Необходимо отметить определенные экспериментальные погрешности, обусловленные некоторыми потерями продуктов, извлекаемых из соответствующих реакторов, вследствие пылеобразования, спекания с внутренними стенками, коррозионного износа последних и рядом других явлений, а также неизбежными колебаниями в определенных границах параметров, управляющих операциями пиролиза и активации, в целом находящимися в пределах  $\sim 0,2-14,3$  % от средних величин, что сопоставимо с данными доступных литературных источников.

### **Внедрение результатов исследования в практику**

Результаты работы переданы ВИАМ и частично используются в практике научных исследований, реализуемых студентами и аспирантами кафедры промышленной экологии РХТУ имени Д.И. Менделеева.

## **Апробация диссертационного материала**

Результаты выполненных исследований доложены и обсуждены на конгрессах и конференциях «Успехи в химии и химической технологии» МКХТ-2017, 2018 и 2019 (М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева), Всероссийской молодежной конференции «Химическая технология функциональных наноматериалов» (М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, ноябрь 2017), Международных научно-практических конференциях «Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность – 2018, 2019» (24-27.09.18, 23-26.09.19 Севастополь: Сев. ГУ), III-й Всероссийской научной конференции «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов» (Иваново, Серебряный Плес, 26-30.06.2018), IV-ом Всероссийском научном симпозиуме (с международным участием) «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов» (Суздаль, Владимирская область, 01-03.06.2019).

## **Публикации**

По теме диссертации опубликовано 13 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**

Участие автора состоит в проведении аналитического обзора доступной научно-технической информации, определении направлений и приемов исследования, подготовке сырьевых материалов и монтаже оборудования, выполнении экспериментальных исследований, анализе и обобщении полученных результатов, включая подготовку публикаций.

### **Объем и структура диссертации**

Диссертация изложена на 163 страницах печатного текста, состоит из введения, 4-х глав, выводов и списка литературы. Работа содержит 44 таблицы и 60 рисунков. Список литературы включает 206 источника, в том числе 136 зарубежных публикаций.

## Глава 1. Аналитический обзор

### 1.1 Синтетические полимерные композиционные материалы (ПКМ), используемые для производства авиационных изделий

#### 1.1.1 Общие сведения и состояние использования ПКМ

##### 1.1.1.1 Органопластики, углепластики и стеклопластики как композитные материалы в авиастроении

Органопластики - одни из самых легких полимерных композитов на основе реактивных или термопластичных матриц, армированных полимерными волокнами. Судя по позиции формальной классификации, органопластики следует называть классом армированных пластиков. Но похожая полимерная природа обоих компонентов, предопределяя диффузионное химическое взаимодействие между матрицей и волокном и, следовательно, отсутствие физической границы между компонентами, делает эти композиты уникальными. Эти системы принципиально отличаются от композиций разных названий (так называемых «гетеронимических» композитов), объединяющих компоненты разных видов, такие как стекло-полимер или углерод-полимер, характеризующихся четкой границей физического разделения фаз [1 - 3]. Благодаря своим особенностям, органопластики в авиационной технике решают определенные проблемы, не решаемые другими материалами.

Органопластики, такие как полимер-полимерные композиты с одинаковыми названиями, представляют собой многокомпонентные многофазные композиции, и, как любая сложная полимерная система, могут подвергаться различным модификациям с целью дальнейшего совершенствования их свойств и расширения их функциональности [4]. Вариации состава и структуры волокон, а также структуры полимерных матриц и композиций на их основе, могут существовать в широком диапазоне в результате химических, фотохимических, радиационных, физико-химических и термохимических реакций, введения модифицирующих добавок, а также

изменения схем армирования и других факторов. Они представляют собой неисчерпаемый источник совершенствования и оптимизации состава и структуры органопластиков в соответствии с предъявляемыми требованиями. Полимерная природа основных компонентов (волокно и матрица) предоставляет широкие потенциальные возможности для модификации свойств органопластиков [5, 6].

Органические волокна в органопластиках можно рассматривать как современные армирующие материалы, некоторые типы которых имеют предел прочности при растяжении более 30 МПа, модуль упругости более 1000 МПа и относительно низкую плотность (менее 1,5 г /см<sup>3</sup>). Первые высокомодульные волокна были изготовлены из армированных полиамидов в двух странах: СССР [7] и США (Дюпон). Чуть позже американская фирма Moncinto произвела высокопрочные X-SO-волокна на основе полиамидогидразидов. Более поздние исследования в этой области привели к возможности производства сверхпрочных волокон очень разных химических структур. Были разработаны сверхпрочные и высокомодульные синтетические волокна из полиоснований Шиффа [8], ароматических полиэфиров [9], поли (оксадиазолгидразидов) [10] и др. По сравнению с другими типами волокон, существующими сегодня, волокна на основе ароматических полиамидов обладают самыми высокими механическими параметрами. Это определило их широкое применение в качестве армирующих материалов для высоконагруженных конструкций [11].

Процесс производства высокопрочных волокон сложен и имеет особенности для волокон различного химического состава. Основные требования к высокопрочным волокнам:

1. Наличие волокнообразующих полимеров с достаточно высокой молекулярной массой.
2. Нарастивание в волокне максимально выпрямленной конформации макромолекул со стабильной элементной структурой.
3. Максимальная однородность макро- и микроструктуры волокна.

Этим условиям отвечают полимеры на основе ряда хлорангидридов ароматических кислот и ароматических диаминов. У них очень высокая жесткость цепей, в то время как в растворе их макромолекулы растягиваются в форме стержня. Высокая степень ориентации, достигнутая при формировании, и высокая структурная однородность обеспечивают производство сверхпрочных высококомодульных волокон.

Производство волокна из жесткоцепных ароматических полиамидов состоит из двух процессов [12]: первым является синтез волокнообразующих полиамидов, а второй - формирование волокон.

Авиационные органопластики можно разделить на 4 группы: конструкционные для слабо- и средненагруженных конструкций; баллистически стойкие для защитных конструкций; антифрикционные для тяжелонагруженных узлов трения, звукопоглощающие для снижения шума самолетов на местности [13 - 15].

Высокие прочностные и термостойкие характеристики тканей на основе арамидных нитей определяют их использование как конструкционных материалов в авиационной технике.

К материалам на основе арамидных нитей относятся синтетический высокопрочный материал (СВМ), Русар и некоторые другие, в целом сходные по свойствам [4]. В сравнении с металлическими и керамическими защитными средствами, арамидные ткани и композиты на их основе (органопластики) значительно легче.

В последнее время, благодаря своей легкости и долговечности, органопластики находят все более широкое распространение и использование в авиационной технике в качестве конструкционных материалов и средств защиты ответственных агрегатов (двигателей, систем управления) от повреждающих факторов [11].

Отличительными особенностями органотекстолитов, как конструкционных материалов, являются: низкая плотность (это самые легкие конструкционные материалы), высокая выносливость при динамическом

нагружении, высокие демпфирующие характеристики, устойчивость к ударным и эрозионным воздействиям. Органотекстолиты сохраняют высокую прочность и ресурс после значительных эрозионных и механических повреждений.

Органопластики появились в связи с необходимостью решить две важные проблемы в области авиатехники: обеспечение герметичности тонкослойных покрытий типа трехслойных сот; а также создание структурных элементов, обеспечивающих защиту от ударов и баллистических влияний.

Герметичность является одним из основных требований для органопластиков в производстве трехслойных покрытий, которые широко используют в структурных элементах кабин вертолетов Ка 50, Ка 62, Ми 28Н и Ми 34С, а также в производстве покрытий для фюзеляжа и хвостовых секций лопастей несущего винта. В отсутствие герметичных покрытий в таких деталях может накапливаться вода, обуславливающая риск дисбаланса массы и других негативных последствий.

Углепластики - термореактивные эпоксидные композиты, армированные стеклянными или углеродными волокнами, обычно предпочтительны, когда требуются повышенные структурные характеристики. Эпоксидные смолы, как правило, превосходят большинство других типов смол по механическим свойствам и устойчивости к воздействию окружающей среды, что приводит к почти исключительному их использованию в авиационных отраслях. Другие их преимущества - хорошие термические свойства, высокая водостойкость, низкая усадка при отверждении.

Полимер, армированный углеродным волокном, - углепластик (CFRP) является чрезвычайно прочным и легким. Углепластики обычно используют везде, где требуется высокое соотношение прочность/вес и жесткость/вес [16 - 18].

Еще в 60-е годы авиаконструкторы искали материалы альтернативные тяжеловесным металлам. Появление композитных материалов на основе углеродного волокна (препрегов) в авиастроении совершило революцию. Именно этим легким и прочным композитам было отдано предпочтение [19].

Композиты из армированного углеродными волокнами полимера (CFRP) с их превосходными механическими свойствами и легким весом используют в различных областях техники - аэрокосмической, автомобилестроительной и других [20 - 23]. Улучшение свойств матрицы (из термопластов и терморезистивных материалов) приводит к улучшению механических свойств композитов из углепластика. Следовательно, традиционные конструкционные материалы, такие как алюминиевые и титановые сплавы, могут быть в значительной степени заменены композитами из углепластика [24].

Началом применения композитных материалов в конструкции самолетов полагают использование углеродного волокна в самолете, принадлежащем королевской семье, в Фарнборо (Великобритания) в 1964 году [25]. Из углепластика в нем были сделаны спойлеры - гасители подъемной силы на крыльях, рули и двери. С ростом применения и опыта использования улучшались волокна и матричные материалы (терморезистивные материалы и термопласты), что позволяло создавать композиты из углепластика с улучшенными механическими свойствами, обеспечивающие замену названных выше сплавов в первичных конструкциях [26, 27].

Высокопрочные высокомодульные углеродные волокна имеют около 5–6 мкм в диаметре и состоят из небольших кристаллитов турбостратного графита - одной из аллотропических форм углерода. Графитовая структура состоит из слоев шестиугольников, в которых связь является ковалентной (энергия связи ~525 кДж/моль). Между слоями существуют слабые силы Ван-дер-Ваальса ( $\leq 10$  кДж/моль) [25, 28]. Это означает, что основные кристаллические звенья сильно анизотропны; модуль Юнга в плоскости, параллельный  $\alpha$ -оси, равен примерно 1000 ГПа, а в плоскости нормальной к базисным плоскостям - 30 ГПа. Выравнивание базисной плоскости параллельно оси волокна дает жесткие волокна, которые из-за относительно низкой плотности (1,7 - 1,9 г/см<sup>3</sup>) имеют очень высокие значения удельной жесткости (200 ГПа/(мг/м<sup>3</sup>)).

Из-за недостатков в выравнивании, вызванных условиями производственного процесса, образуются пустоты сложной формы, вытянутые

параллельно оси волокна. Они ведут к снижению прочностных свойств. Другие источники их ослабления, которые часто связаны с методом изготовления, представляют поверхностные неровности. В этом плане важно также и расположение плоскостей слоев в поперечном сечении волокна, так как оно влияет на поперечный сдвиг и свойства волокна. Так, например, ПКМ на основе углеродных волокон I типа (на базе полиакрилонитрила - PAN) имеют тонкий слой плоскостей окружного слоя и ядро со случайными кристаллитами. Волокна же в сердцевине имеют радиальную ориентацию слоистых структур [29, 30]. Эти различные структуры приводят к некоторым различиям в свойствах волокон и, конечно, композитов.

Совершенствования технологии обработки волокон за последние более чем 30 лет привели к значительному улучшению предела прочности при растяжении (до 4,5 ГПа) и на удлинение до разрушения (более 2 %) для волокон на основе PAN. В настоящее время эти композитные материалы поставляют в трех основных формах, с высоким модулем (до 380 ГПа), промежуточным модулем (до 290 ГПа) и высокой прочностью (с модулем около 230 ГПа и пределом прочности до 4,5 ГПа) [31].

Выбор подходящего волокна зависит от области применения. Для военных самолетов желателен как высокий модуль, так и высокая прочность. Спутниковые аппараты, напротив, выигрывают от использования волокна с высоким модулем, улучшающим стабильность и жесткость для отражателей, антенн и опорных конструкций.

Поверхность волокна обрабатывают во время производства, чтобы подготовить адгезию с полимерной матрицей, будь то термореактивные матрицы (эпоксидная, полиэфирная, фенольная, полиимидная смолы) или термопласт (полипропилен - ПП, нейлон 6,6, полиметилметакрилат - ПММА, полиэфирэфиркетон - ПЭЭК) [32]. Поверхность волокна шероховата вследствие химического травления для облегчения соединения с указанной матрицей. Прочность композитов зависит как от свойств волокон, так и способности матрицы для их поддержки.

Таким образом, волокна должны быть прочно связаны с матрицей, а их высокие прочность и жесткость должны быть переданы композиту.

Поведение композитных изделий при разрушении также зависит от прочности на общей границе между характеризуемыми двумя функциональными объектами. Слабое взаимодействие приводит к низким жесткости и прочности, но высокой устойчивости к разрушению, в то время как сильное взаимодействие обеспечивает высокие жесткость и прочность, но часто низкую устойчивость к разрушению, то есть хрупкое поведение [33].

Другие свойства композита (такие как сопротивление ползучести, усталость) также определяют характеристики на границе полимерная матрица - волокно.

Термопластичные материалы используют все чаще, хотя более традиционные матричные материалы - терморезактивные эпоксидные смолы. Матрица выполняет ряд функций, обеспечивая, в частности, стабилизацию волокна путем сжатия (осуществления боковой поддержки) [34].

Свойства матрицы (межслойная прочность, прочность на сжатие) уменьшаются, когда температура стеклования повышается, поглощение влаги снижает эту температуру и, следовательно, ограничивает применение большинства терморезактивных эпоксидных композитов для высокотемпературного отверждения до температур менее 120 °С.

Обычные эпоксидные смолы аэрокосмической ориентации предназначены для отверждения при 120-135 °С или 180 °С в автоклаве при давлении до 8 бар, иногда с последующим отверждением при более высокой температуре. Композиты, предназначенные для высокотемпературных применений, могут подвергаться отверждению при температуре до 350 °С.

Стекловолокна или нити стеклопластиков состоят из трехмерных случайных матриц кремниевых и кислородных тетраэдров, которые случайно перемежаются с другими добавками [35]. Тип и количество добавок может значительно изменить их свойства.

Большинство стеклянных волокон имеет примерно 10 микрон в диаметре и, как правило, индивидуально покрыто химическими связующими для предотвращения чрезмерного повреждения при обработке. Отдельные нити объединяют группами (пучками) примерно по 200, называя последние концами. Степень герметичности, с которой связаны эти нити, называют целостностью пучка. Целостность может играть решающую роль в трении волокно-волокно, что является важной проблемой.

Степень взаимодействия между матрицей и волокном, то есть их межфазный контакт, может значительно влиять на свойства композита. Межфазная сила этого контакта зависит от физико-химических характеристик связи на поверхности волокна. Степень химической связи матрицы и волокна зависит от его размера и типа смолы. В случаях, где ожидается плохое сцепление, что типично для армированных стекловолокном композитов, необходимо введение связующего агента для улучшения межфазной прочности сцепления. Для композитов из стекловолокна обычно используют силан-связующие агенты [35]. Согласно теоретическим представлениям атомы кислорода и кремния поверхности стекловолокна химически связаны с молекулами силана. Другие концы молекул силана содержат реактивную функциональную группу, предназначенную для химической связи с материалом матрицы.

Свойства армированных стекловолокном композитов обычно зависят от относительного количества составляющих, их расположения и свойств.

Исследования в области создания композиционных материалов на основе стеклянных армирующих наполнителей и полимерных связующих (матриц) впервые в СССР были начаты еще в 1945 г. по инициативе ВИАМ. Высокая механическая прочность, хорошие электро- и теплоизоляционные свойства, стойкость к воздействию агрессивных сред и различных климатических условий, возможность конструирования изделий с учетом действующих нагрузок путем выбора рациональной структуры армирования, разнообразие и простота технологических методов изготовления изделий, доступность и

относительно низкая стоимость стеклянных наполнителей - все это позволило широко применять стеклопластики для деталей и агрегатов летательных аппаратов (ЛА), создавать изделия с необходимыми летно-техническими характеристиками [36, 37].

При производстве нагруженных изделий из стеклопластиков для авиационной техники наиболее широкое распространение получила автоклавная технология переработки с применением полуфабрикатов (препрегов) - предварительно пропитанных связующим армирующих наполнителей.

Стеклопластики на основе эпоксидных связующих марок ВПС-30, ВПС-33, ВПС-34, выпускаемые/разработанные ВИАМ, используют для изготовления средненагруженных элементов конструкционного назначения внешнего контура летательных аппаратов (обшивки трехслойных панелей, люки, двери, створки и др.), как самостоятельно, так и в сочетании со слоями углепластика. Их применяют и в конструкции двигателей семейства ПС-90А2 [37 - 40]. Они обеспечивают снижение массы авиадвигателя, уменьшение трудоемкости изготовления и повышение коммерческой нагрузки самолетов. Некоторые примеры их использования иллюстрирует рисунок 1.



Рисунок 1 – Изделия из стеклопластиков для авиационной промышленности федерального государственного унитарного предприятия (ФГУП) «ВИАМ» [36]

В таблицах 1 и 2 представлен ряд физико-механические показателей используемых стеклянных тканей.

Таблица 1 – Физико-механические показатели стеклянных тканей, используемых для получения ПКМ ФГУП «ВИАМ» [36]

Марка ткани	Количество нитей на 1 см, н/см		Вид переплетения ткани	Вид замасливателя и аппретирующего вещества
	Основа	Уток		
T-10 (ВМП)	36 + 1	20 ± 1	Сатин 8/3	№ 14, № 4с
T-25 (ВМП)	10 + 1	6 ± 1	Плотняное	№ 78, № 14, парафиновая эмульсия
T-64 (ВМП)	22 + 1	24 ± 1	Сатин 4-х ремизный неправильный	№ 78, № 14

Таблица 2 – Технические свойства стеклянных тканей [36]

Марка ткани	Номинальная масса единицы площади, г/м <sup>2</sup>	Номинальная толщина ткани, мм	Разрывная нагрузка Н (кгс), не менее	
			Основа	Уток
T-10 (ВМП)	310	0,25	3136 (320)	1764 (180)
T-25 (ВМП)	365	0,25 - 0,30	3920 (400) 4410 (450)	294 (30) 343 (35)
T-64 (ВМП)	100 ± 5	0,09 ± 0,01	882 (90)	490(50)

### 1.1.1.2 Принципы формирования термореактопластов, термоэластопластов и термопластов на основе волокна ПКМ

Средством удовлетворения спроса на легкие детали является применение изделий из углепластиков. Их использование заметно возрастает, особенно в корпусах самолетов, но время, необходимое для изготовления деталей из углепластиков нуждается в сокращении для реализации массового производства. Штамповка отвержденных листов углепластика может сократить время производства и повысить гибкость производственного процесса. Спрос на легкие детали с повышенной прочностью имеет важное значение.

В настоящее время в корпусах самолетов используют ПКМ, углеродные волокна которых пропитаны матричной смолой (эпоксидная смола) и затем сформированы в изделия желаемой формы перед отверждением в автоклаве [41, 45-53].

Удельная прочность таких углепластиков, изготовленных из термореактивной смолы, составляет достаточно высокую величину; тем не менее, производственный процесс слишком сложен и требует много времени.

Проведено несколько исследований по использованию традиционных процессов формования для изготовления углепластиков, в частности формованием в автоклаве [42]. Процессы формирования для ПКМ рассмотрены в [43]. На рисунке 2 представлена описанная в работе [44] схема расположения материалов при изготовлении углерод-эпоксидного композита с использованием 0,3 % углеродных нанотрубок (УНТ).

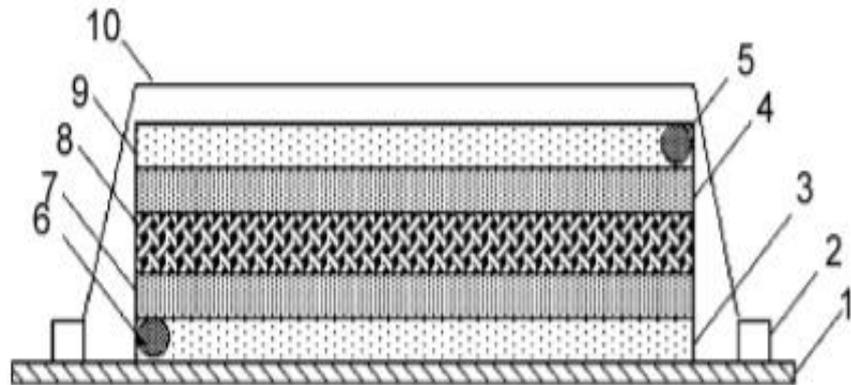


Рисунок 2 - Изготовление углерод-эпоксидного композита с использованием УНТ: 1 - алюминиевая пластина; 2 - пограничный слой; 3 - распределительная сетка; 4 - пористый тефлон; 5 - впускной клапан эпоксидной матрицы с УНТ; 6 - выход; 7 - пористый тефлон; 8 - углеродное волокно; 9 - распределительная сетка; 10 - вакуумный отсек

После укладки углеродного волокна завершённая сборка была накрыта жестким термостойким вакуумируемым колпаком (отсеком) с подключением линий инфузии и всасывания. Нанофазную смолу подавали из одного патрубка, а другой был подключен к вакуумному насосу. Вакуумирование имеет решающее значение в производстве композитов. Все панели были отверждены при 170 °С в течение 4 ч.

Методы формирования отвержденных ПКМ суммированы на рисунках 3 и 4, где представлены типичные приёмы изготовления деталей из отверждаемого углеродного пластика, такие как литье, штамповка и обработка в автоклаве [54].

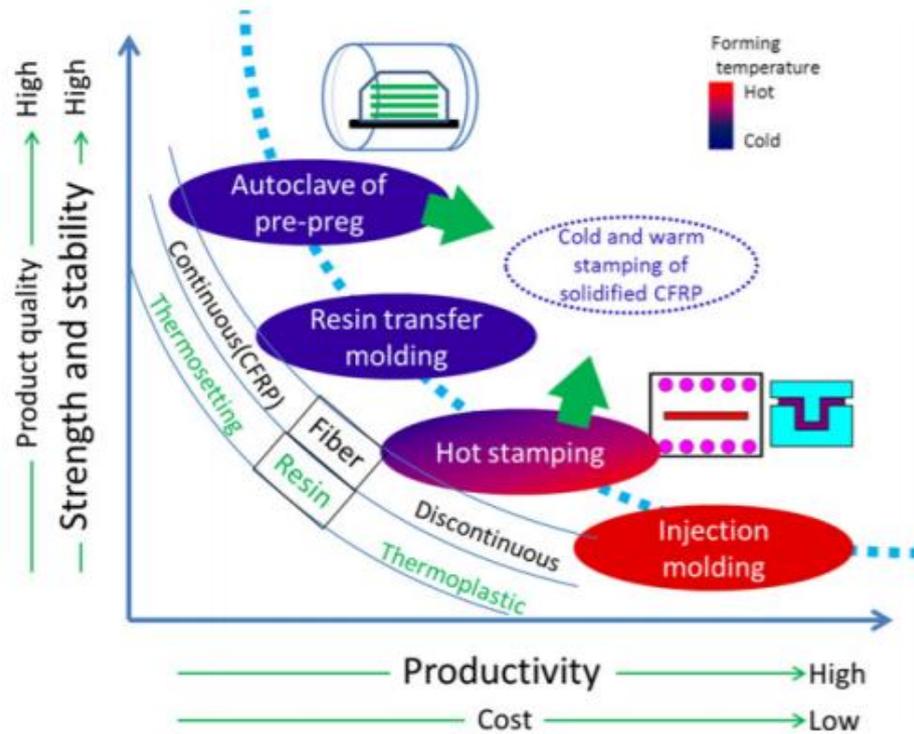


Рисунок 3 - Методы формирования ПКМ на основе термореактопластов, термоэластопластов, термопластов и углеродного волокна

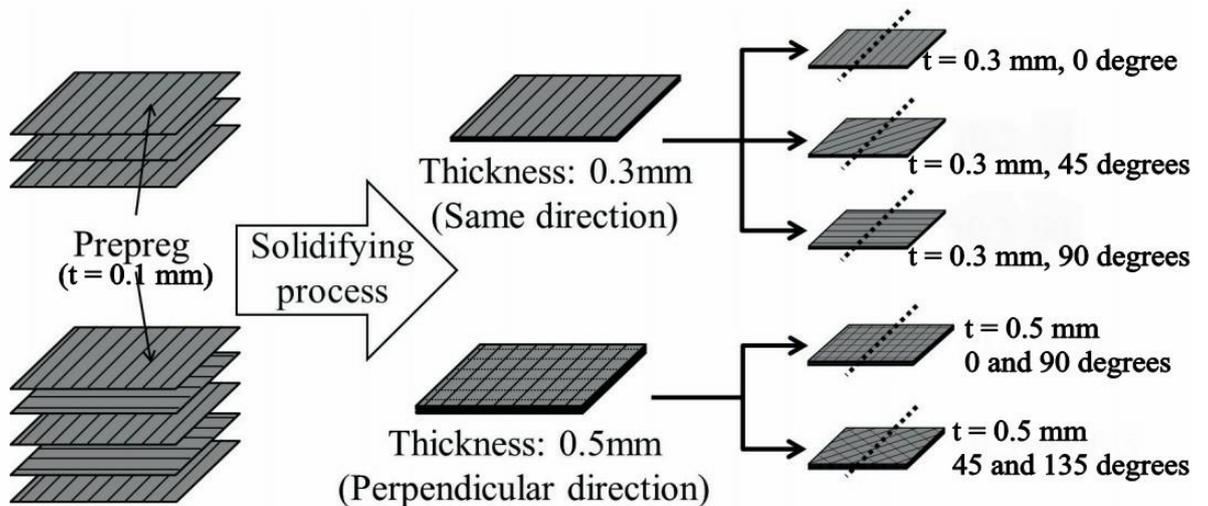


Рисунок 4 - Макроструктура препрега и слоистых листов углепластика; углеродные волокна пропитаны матричной эпоксидной смолой, нагреты до отверждения и охлаждены до комнатной температуры для получения затвердевших листов углепластика [54]

Отвержденный лист углепластика может быть пластически сформован в желаемую форму путем холодной или горячей штамповки (рисунки 5 и 6).



Рисунок 5 - Установка для изготовления полимерных композиционных материалов с отсеками для вакуумной инфузии и пропитки под давлением (ФГУП «ВИАМ») [36]

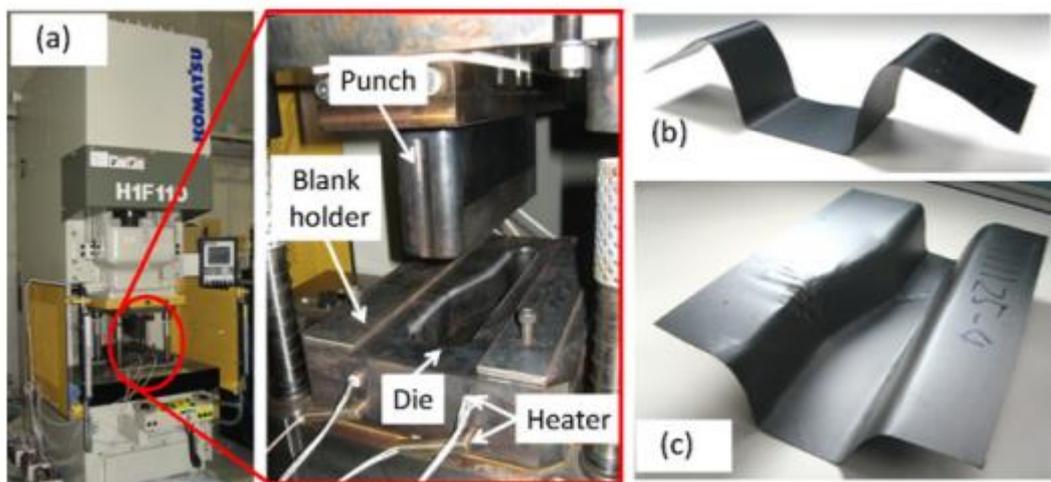


Рисунок 6 - (а) штампы, используемые для изгиба листа углепластика, (б, с) лист углепластика после изгибания [54]

Авиационные ПКМ изготавливают не только на основе эпоксидных связующих, но и на основе термопластичного полимера (FRTP), армированного волокном. Такие ПКМ имеют хорошую вязкость, высокую стойкость к повреждениям, легкость формообразования перед уплотнением, значительно более быстрое изготовление, возможность изменения формы и повторного использования. В соответствии с разработкой инженерных пластиков, таких как

полиэфирэфиркетон (PEEK) [45 - 48], полиэфирсульфон (PES) [49], полифениленсульфид (PPS) [50, 51], полиэтилентерефталат (PET), поликарбонат (PC) [52], полиамид (PA) и полипропилен (PP) [52], композиты FRTP постоянно улучшают свои механические свойства.

Полиэфирэфиркетон (ПЭЭК) является относительно дорогостоящим термопластом с хорошими механическими свойствами. ПЭЭК, армированный углеродным волокном, конкурирует с ПКМ углеродное волокно - эпоксидные смолы и Al-Cu и Al-Li сплавами в авиационной промышленности. На удар с энергией 5-10 Дж композитам углеродные волокна – ПЭЭК свойственно только углубление на месте удара, в то время как в углеродно-волокнистых эпоксидных системах ультразвуковые сканы показывают, что расслоение распространяется на значительное расстояние, что влияет на остаточную прочность и жесткость композита. Еще одно важное преимущество композитов углеродное волокно-ПЭЭК состоит в том, что они обладают неограниченным сроком годности при температуре окружающей среды. При этом производитель не должен заниматься дозированием и смешиванием смол, отвердителей и ускорителей, как в случае с термореактивными материалами, а обратимое тепловое поведение термопластов означает, что изделия могут быть изготовлены быстрее, потому что длительная продолжительность отверждения для термопластичных материалов не нужна.

В настоящее время можно констатировать, что в попытке улучшить прочностные свойства и ударную вязкость, индустрия композитов ушла от хрупких смол к термопластичным смолам, закаленным эпоксидным смолам, устойчивым к повреждениям, Z-волокну (углеродистые, стальные или титановые наполнители проведены через z-направление для улучшения свойств по толщине), сшитые ткани, сшитые изделия, и теперь акцент делается на доступность. Развиваются методы нетеплового электронно-лучевого отверждения [55].

### 1.1.1.3 Рынок углеволокна и препрегов

Рынок углеволокна является очень перспективным. Сегодня российский рынок находится на стадии становления и оценивается в 1500 тонн/г. Ожидается положительная тенденция его роста до уровня 3000 тонн/г. к 2025 году и рост мирового выпуска углеродного волокна к 2020 году до 150000 тонн/г. На данный момент глобальный рынок углепластика находится на стадии роста и темп прироста составляет 11,3 %. К 2022 году он может достигнуть 20284 млн. долларов США.

Авторы работы [56] указывают на ряд производителей углеродного волокна и композитов на его основе:

- Компания «Toray Ind.» (Япония) увеличила выпуск углеродного волокна до 21100 тонн в год, выпускает композиты на основе углеродного волокна PAN [57].

На российском рынке в настоящее время крупнейшие представители производителей углеродных армирующих наполнителей, такие как компании «Toray Ind.» и «Toho Tenax» (Япония) [26] предлагают свои армирующие наполнители. У ФГУП «ВИАМ» имеется соглашение с компанией «Toray Ind.» о сотрудничестве в области разработки армирующих углеродных волокнистых наполнителей для ПКМ.

- Российские компании «Аргон», «ООО - ЗАО Холдинговая компания Композит» и «Alabuga Fibers LLC» расширили свои мощности на 1500 тонн в год.

- Начала производство углеродного волокна компания «Taekwang Industrial Co Ltd» (Ульсан, Южная Корея).

- Компания «Hyosung» начала производство примерно 2000 тонн в год таких волокон в городе Чонджу (Южная Корея).

- Аналогичные возможности компаний «Kemrock Industries» и «ООО Экспорт» (Индия) в настоящее время оценивают в 650 тонн в год.

- Китайские компании в настоящее время имеют производственные мощности углеродного волокна около 12000 тонн в год (прогнозируется расширение мощности примерно до 22000 тонн в год к 2020 году).

- Компания «SGL Group» (Германия) приобрела мощности португальского производителя «Fisipe». Она производит углеродное волокно и углеродармированный пластик (CRP).

- Компания «MRC» - немецкий производитель углеродоволокнистых пластиков - 100 % дочерняя компания фирмы «Mitsubishi».

Российская компания «Аргон» выпускает препреги для авиастроения на основе углеродного волокна УОЛ 300Р. Метод получения заключается в пропитке армирующей волокнистой основы равномерно распределяемыми полимерными связующими, вводимыми к количеству 35 - 45 % по массе. Предел прочности получаемых углепластиков при растяжении не менее 1400 МПа, а на сжатии не менее 900 МПа. Некоторые показатели препрега на основе углеродного волокна УОЛ 300Р представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Технические характеристики и назначение препрега, производимого АО «Аргон»

<b>Показатель</b>	<b>Значение</b>
Отрасль применения	ветроэнергетика, авиастроение
Количество филаментов	2,5 К (2500)
Ширина полотна	300 мм
Тип утка	aramидная нить
Тип связующего	ВСК - 14 - 3
Производитель основы волокна	ООО «Аргон»

На диаграмме рисунка 7 представлены доли потребления углеродного волокна по отраслям. Как видно из диаграммы, в авиастроении и космонавтике эта доля составляет 18 % [56].

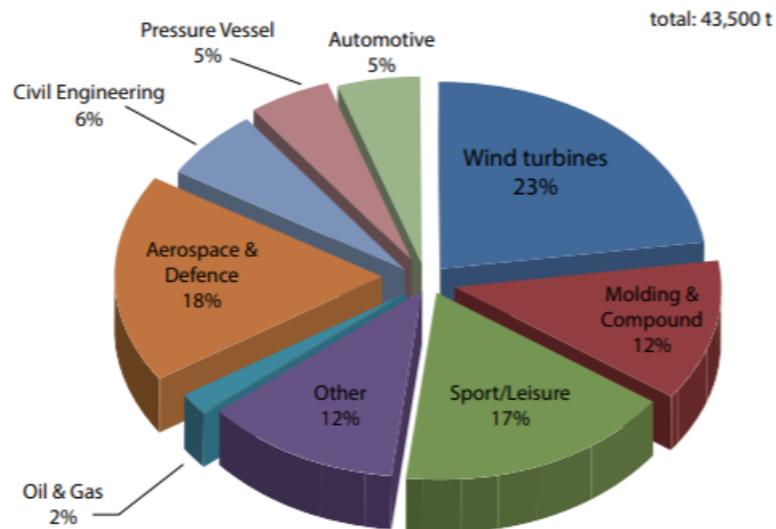


Рисунок 7 - Глобальное потребление углеродного волокна (в тоннах) по различным отраслям (2012 г.)

### 1.1.2 Классификация по структуре

Используемая обработка определяет структуру, а она - свойства композиционного материала.

Благодаря сочетанию низкой плотности и высоких прочности и модуля упругости углеродные волокна в сочетании с полимерной матрицей часто используют для создания высокоэффективных легких композиционных материалов.

Углеродные волокна (с  $sp^2$  гибридизацией атомов углерода) обычно характеризует некристаллическая структура (форма, известная как турбостратный углерод), хотя определенная степень кристалличности может иметь место, если волокно было подвергнуто термообработке при высокой температуре (выше 2000 °C). Хотя турбостратный углерод некристаллический, он состоит из углеродных слоев, которые уложены в параллельные стопки.

Ряд свойств композитов на основе углеродного волокна и полимерной матрицы (механические, вязкоупругие, теплопроводные, электромагнитные, термоэлектрические) имеет важное практическое значение [58].

Расположение волокна. Полимерные матричные композиты из углеродного волокна обычно представлены преимущественно одной из ряда форм. Эти формы включают многонаправленные волокнистые ламинаты,

изготовленные путем укладки, и волокнистые пластинки, причем волокна в каждой пластинке либо однонаправленные или тканые, а их количество в каждой пластинке обычно составляет от 25 до 50, однонаправленные волоконные стержни и разнонаправленно намотанные оптоволоконные трубки (изготовленные с помощью намотки нити). Во всех этих формах композит является высокоанизотропным, с прочностью, электропроводностью и теплопроводностью намного выше в направлении волокон композита, чем в других направлениях [59].

Ориентация волокна одинакова для волокон в той же пластинке, но имеет тенденцию отличаться для волокон в разных пластинках. Выбор ориентации волокон позволяет варьировать композитные механические свойства в соответствии с конкретными требованиями. Конфигурация укладки пластин сильно влияет на механические свойства композита [60].

Волокна всегда слегка волнистые, с отклонением от прямолинейности в обоих направлениях. Из-за анизотропии волокна волнистость (известная как мерселирование) не привлекательна для механических характеристик композита. Тем не менее, это приводит к некоторой степени межволоконного контакта, как в плоскостном направлении, так и в сквозном направлении толщины (рисунок 8).

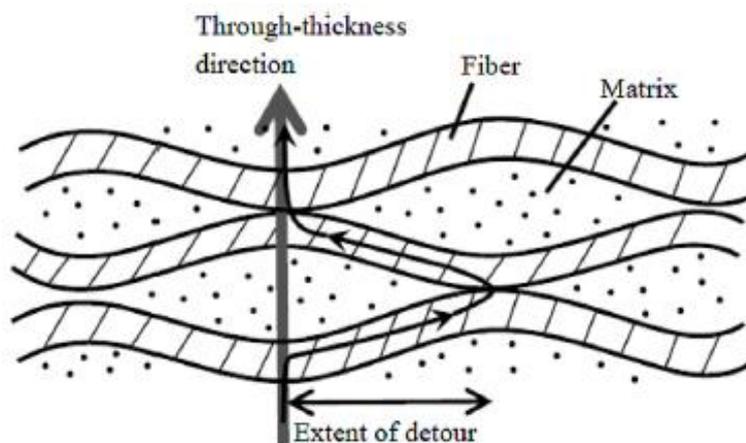


Рисунок 8 - Волнистость волокна, приводящая к межволоконному контакту

При правильном выборе направлений (рисунок 9) механические свойства могут приближаться к изотропии в плоскости ламината. Конфигурация компоновки, показанная на рисунке 9, называется квазиизотропной. Однако в направлении, перпендикулярном этой плоскости, механические свойства ниже. Объемная доля волокна в ламинате предпочтительно высокая, так как волокна являются несущим компонентом.

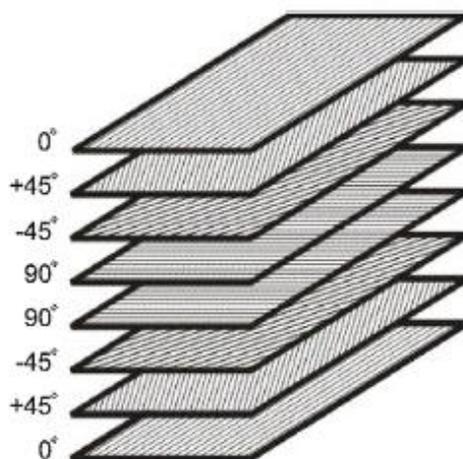


Рисунок 9 - Пример конфигурации укладки волокон многонаправленного ламината. Эта конфигурация обеспечивает механические свойства, являющиеся примерно изотропными в плоскость ламината

Объемная доля волокна обычно составляет около 60 %. Непрерывные волокна формируются в виде пучков, которые известны как буксиры. Количество волокон в жгуте варьируется, но составляет, как правило, от тысяч до десятков тысяч штук. Жгуты могут быть выровнены механически, чтобы сформировать лист так, что количество волокон, уложенных по толщине листа (обычно 20–50), намного меньше, чем количество волокон в жгуте.

Жгуты могут иметь одинаково распределенные и выровненные волокна, чтобы образовать ленту, которая может быть намотана на оправку, чтобы сформировать композит в виде цилиндрического или полого стержня с выбранной формой поперечного сечения.

Жгуты можно плести вместе, чтобы сформировать ткань. Существуют различные конфигурации плетения. Плетение проводят с волокнами в двух или более направлениях, чтобы полученная ткань имела адекватные механические

свойства в нескольких направлениях. Ткачество обычно проводят в двух пространственных измерениях (2D). Тем не менее, трехмерное (3D) ткачество становится все более распространенным приемом [61].

Композит обычно изготавливают из стопки 2D-тканых тканей. Такой композит прочен в плоскости ткани, но слаб в направлении, перпендикулярном этой плоскости. Сама же форма ткани удобна для обработки, так как она более прочна механически. Наряду с этим, волокна в ткани обязательно изгибаются, так как ткачество подразумевает, что они перекрывают и огибают друг друга.

Ткани обычно не используют для структурных композитов (например, авиационных конструкций), в которых применяют волокна.

Углеродные волокна в непрерывной форме используют в основном для армирования в полимерно-матричных композитах [62]. На рисунке 10 представлена фотография поперечного сечения композитного ламината с эпоксидной матрицей и углеродным волокном. Пластинки складываются и склеиваются матрицей так, что ориентация волокон одинакова в каждой пластине, но смежные пластинки имеют волокна, которые ориентированы вдоль разных направлений.

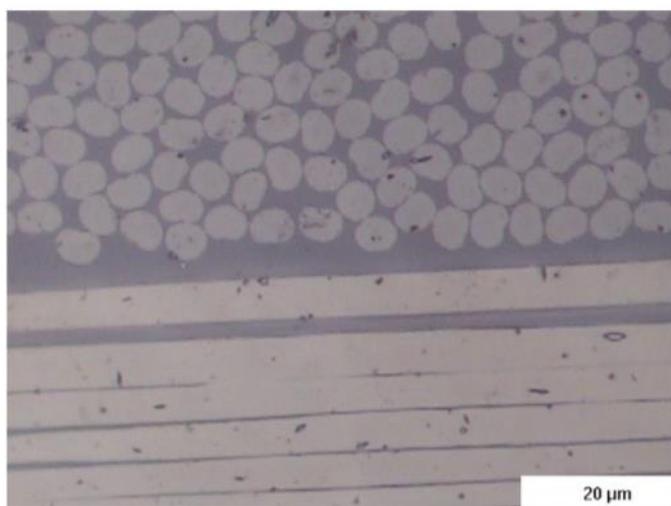


Рисунок 10 – Электронно-оптическая фотография поперечного сечения волокнистого эпоксидно-матричного композита. Композит изготовлен при давлении отверждения 2 МПа. Волокна двух пластинок ориентированы на 90 градусов по отношению друг к другу

Наличие углеродного наполнителя может повлиять на отверждение смолы. Как показано для эпоксидной смолы (с линейным амином в качестве отвердителя), присутствие углеродного наполнителя увеличивает тепло реакции отверждения, особенно если наполнителем является обработанное озоном углеродное волокно (с образованием кислородсодержащих поверхностных функциональных групп вследствие обработки озоном). Обработанное озоном углеродное волокно увеличивает тепло отверждения больше, чем углеродное нановолокно [62].

### 1.1.3 Классификация по целям применения

Высокие прочность и модуль, важные для изделий, противостоящих нагрузкам, определяют использование характеризующихся материалами в подшипниках; их вязкоупругие свойства демпфируют вибрации; коэффициент теплового расширения (СТЕ) привлекателен для термостойкости и снижения тепловых напряжений; высокая теплопроводность способствует отводу тепла в конструкциях самолетов и изделий электроники; электропроводность благоприятна для резистивного нагрева (джоулево тепло с такими приложениями, как противообледенительная защита самолетов); молниезащита; диэлектрическая способность (в отношении электрической проницаемости) относится к электрическому поведению переменного тока, которое важно для многочисленных электрических устройств; электромагнитное поведение может быть использовано в экранировании от магнитных помех (EMI) и обеспечении низкой заметности (приложения типа Stealth aircraft).

Широкий диапазон варьирования механических свойств определяет обширную область применения ПКМ.

В таблице 4 сопоставлены механические свойства однонаправленных эпоксидно-матричных композитов из углеродного волокна.

Таблица 4 – Механические свойства непрерывных углеродных волокон в эпоксидно-матричных композита (отверждение при 120 °С) для однонаправленного (0°) и тканевого (Fabric) композитов

Свойство	Однонаправленного	Тканевого (Fabric)
Модуль упругости при растяжении, 0°	135 ГПа	70 ГПа
Модуль упругости при растяжении, 90°	10 ГПа	70 ГПа
Модуль сдвига в плоскости	5 ГПа	5 ГПа
Коэффициент майора Пуассона	0,30	0,10
Предел прочности при растяжении, 0°	1500 ГПа	600 ГПа
Предел прочности при сжатии, 0°	1200 ГПа	570 ГПа
Предел прочности при растяжении, 90°	50 ГПа	600 ГПа
Предел прочности при сжатии, 90°	250 ГПа	570 ГПа

Как и следует ожидать, модуль упругости при растяжении в направлении 0° (продольное направление) намного выше, чем в направлении 90° (поперечное направление).

Рисунок 11 характеризует пределы прочности при изгибе для однонаправленного углеродно-волокнистого эпоксидно-матричного композита с волокнами, ориентированными в направлениях 0° и 90°.

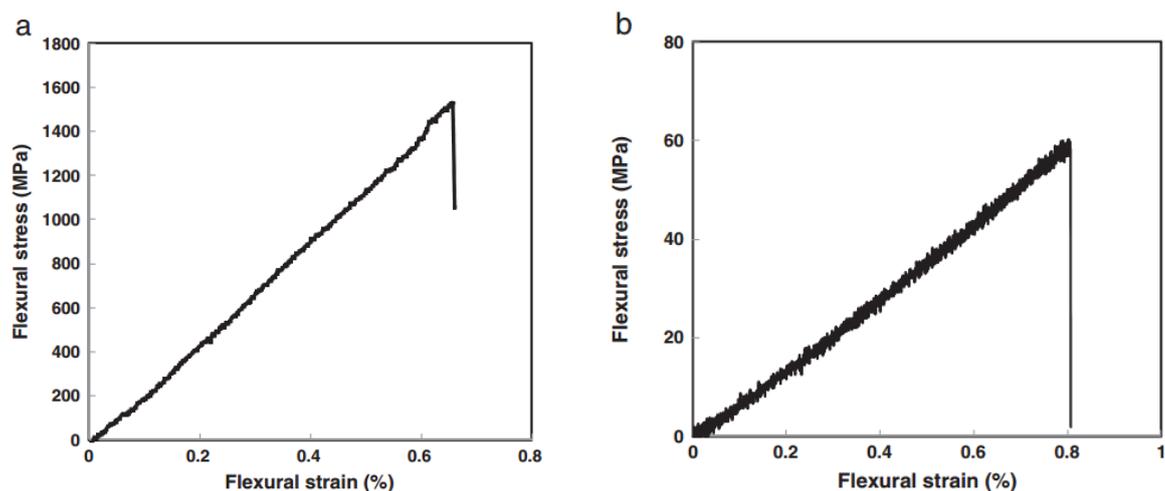


Рисунок 11 - Зависимости предела прочности при изгибе для однонаправленного углерод-волокнистого эпоксидно-матричного композита (отверждение при 0,5 МПа) с ориентацией волокон 0° (а) и 90° (б) [63].

Для обоих направлений зависимость является прямой линией до разрушения, что указывает на упругую природу деформации и существенное

отсутствие пластической деформации до разрушения. Значения модуля ( $214 \pm 6$  и  $7,5 \pm 1,0$  ГПа) и прочности ( $1561 \pm 30$  и  $59 \pm 3$  МПа) отвечают направлениям  $0^\circ$  и  $90^\circ$ , соответственно [63].

Данные таблицы 5 свидетельствуют, что давление отверждения увеличивает термоэлектрическую мощность и теплопроводность, но уменьшает электрическое удельное сопротивление по толщине композитов углеродное волокно-эпоксидная смола [64]. Таким образом, варьируя давление отверждения, можно менять эти свойства.

Таблица 5 – Зависимость свойств композитов углеродное волокно-эпоксидная смола от давления отверждения

Давление отверждения (МПа)	Термоэлектрическая мощность (мВ/К)	Электрическое сопротивление ( $\Omega \cdot \text{см}$ )	Теплопроводность (W/(м·К))
0,5	$5,3 \pm 0,5$	$2,95 \pm 0,04$	$1,17 \pm 0,02$
4,0	$7,8 \pm 11,0$	$0,171 \pm 0,005$	$1,31 \pm 0,01$

#### 1.1.4 Оценка ценности переработки ПКМ

Утилизация вышедших из эксплуатации деталей авиатехники обеспечивает сокращение загрязнения воды, почвы и воздуха, минимизацию расходов на захоронение отходов и ряда смежных проблем окружающей среды. Некоторые материалы (композиты и сплавы) в авиации являются дорогостоящими, поэтому их восстановление при разумных затратах является экономически ответственным подходом, представляющим большой интерес для переработки и авиационной промышленности.

Ряд исследований указывает, что восстановленные волокна утильных изделий и отходов - путь возможной замены новых волокон во многих высокопроизводительных промышленных производственных процессах, обеспечивающий значительную экономию средств и сокращение выбросов углекислого газа. Рециркулированное углеродное волокно может быть

изготовлено примерно за 70 % стоимости производства первичного рубленого волокна при на 98 % меньших энергозатратах. Утилизация и замена им первичного углеродного волокна позволит согласно [65, 91] сэкономить достаточно электроэнергии для годового питания 175000 типичных домов.

По оценкам Boeing, углеродное волокно может быть переработано, как уже подчеркнуто, примерно за 70 процентов от стоимости производства первичного волокна (8-12 долларов США/фунт против 15-30 долларов США/фунт) с использованием примерно 5 % электроэнергии. Кроме того, можно извлечь выгоду из потенциально высокого качества переработанного рубленого углеродного волокна для эффективного создания материалов с промежуточным модулем, которые можно использовать в аэрокосмической и промышленной продукции [67]. Для производства 1 кг первичного углеродного волокна требуется 400 МДж общей электрической энергии (в пересчете на нефть). Избегание более высоких энергозатрат в традиционных первичных процессах приведет к сокращению газовых выбросов, поскольку энергия в основном поступает из ископаемого топлива. Таким образом, названная рециркуляция приводит к существенному улучшению состояния окружающей среды [68].

## **1.2 Отходы ПКМ**

### **1.2.1 Стойкость ПКМ**

#### **1.2.1.1 Механическая стойкость ПКМ**

Полимерные материалы по своей природе подвержены повреждениям, и со временем образование трещин и микроскопические повреждения влияют на термомеханические и электрические свойства, что в конечном итоге приводит к разрушению изделий на их основе. Первое поколение композитов, представленных в самолетостроении в 1960-х и 1970-х гг. – это системы хрупких эпоксидных смол с плохой устойчивостью к различным механическим воздействиям. Хотя новые эпоксидные системы обеспечивают улучшения в

этом отношении, они все еще не так устойчивы к повреждениям, как термопластичные материалы. Эпоксидная смола имеет низкую энергию разрушения, потому что она, как правило, хрупка по своей природе [69]. Изделиям из неё свойственно расслоение во время удара. Часто проводят расчетно-экспериментальное проектирование агрегатов самолета из полимерных композитов, чтобы такое хрупкое разрушение деталей чем-то гасилось или останавливалось [70].

Для предотвращения хрупкого разрушения и расслоения делают межслойные вставки термопласта [71 - 74], армирование трехмерными плетеными тканями [75 - 77], обработку поверхности волокна [78 - 80] и введение в матрицу наполнителей, таких как углеродные нанотрубки [81 - 84].

Так, в работе [85] исследовано влияние на морфологию, характеристики разрушения и свойства при растяжении эпоксидного полимера термопластичного полимерного упрочнителя. Термопластичный загуститель представлял собой полиэфирсульфоновый сополимер с реакционноспособными концевыми группами. По мере того, как массовый процент термопласта увеличивался, морфология изменялась на совместную микроструктуру, а затем на обращенную по фазе микроструктуру эпоксидных сферических частиц в непрерывной фазе, обогащенной термопластом. Модуль Юнга и предел прочности 0,2 % эпоксидного полимера были относительно не затронуты добавлением термопласта, в то время как предел прочности при растяжении увеличивался с увеличением содержания термопласта. Было обнаружено, что вязкость и энергия разрушения составов неуклонно возрастают с увеличением содержания термопласта.

В этом исследовании армированные волокном композиты были изготовлены с использованием терморезактивных и термопластичных смол для производства слоистых композиционных материалов с хорошей вязкостью разрушения и устойчивостью к повреждениям, что является недостатком терморезактивных слоистых композитов. В нем использована идея комбинирования терморезактивных и термопластичных смол для пропитки ткани

из углеродного волокна. Для пропитки двумя смолами, которые не совместимы с тканью из углеродного волокна, были изготовлены комбинированные препреги (СВР) и добавлена смола РР сверху и снизу из армированного волокнами композита с применением процесса совместного отверждения для формирования изделия, включающего объединение двух смол. Таким образом, оценена идея улучшения вязкости без существенного влияния на способность к большим ударным нагрузкам армированных волокнами термореактивных композитов.

В работе [86] использованы три вида препрегов, которые укладывали слоями: термопластичные препреги (ТРР), изготовленные с использованием пяти уложенных полипропиленовых пленок, термореактивные препреги (ТСП) с тканью из углеродного волокна, пропитанной эпоксидной смолой, и термореактивные термопластичные комбинированные препреги (СВР). На рисунке 12 показано поперечное сечение комбинированного препрега перед пропиткой эпоксидной смолой, а на рисунке 13 представлены процессы укладки этих видов препрегов для создания различных вариантов композитов.

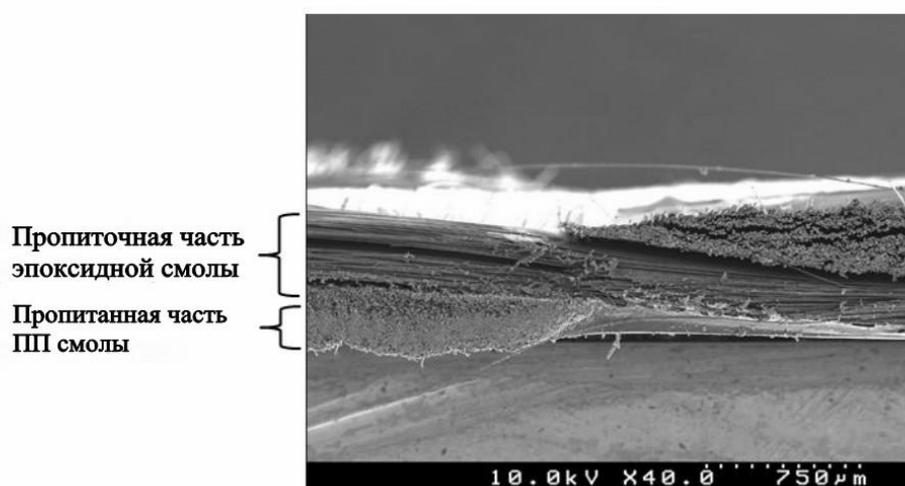


Рисунок 12 - Изображение поперечного сечения комбинированного препрега перед пропиткой эпоксидной смолой

Модуль упругости образцов уменьшается с увеличением температуры, потому что матрица размягчается при высокой температуре. Это снижение больше с увеличением количества слоев ТРР, что обусловлено меньшей

адгезией смолы ПП к углеродному волокну, чем эпоксидной смолы. Снижение модуля упругости TSC и CBC-1 более медленное. Это связано с тем, что слои из углеродного волокна были изготовлены только из эпоксидной смолы в качестве связующего.

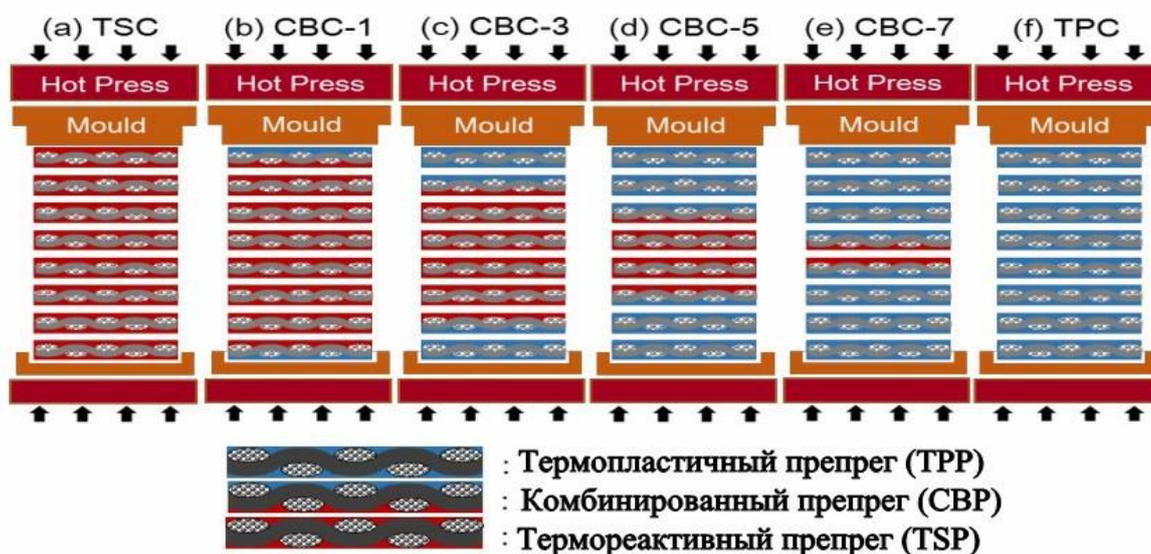


Рисунок 13 - Процесс укладки для различных композитов;  
(a) термореактивный композит (TSC); (в-е) комбинированный композит (CBC);  
(f) термопластичный композит (TPC)

Проведены испытания композитов на междуслойную прочность при сдвиге. Трещины матрицы, генерированные под действием внешней силы, распространяются по слоям ткани из углеродного волокна вертикально. Как идет трещина по термореактивной матрице, можно наблюдать на рисунке 14 (б). Распространение трещин прекращено термопластичной смолой. Рисунок 14 (с) показывает, что трещина не развивается дальше, поскольку поверхность раздела слоев состоит только из смолы полипропилена (термопласта).

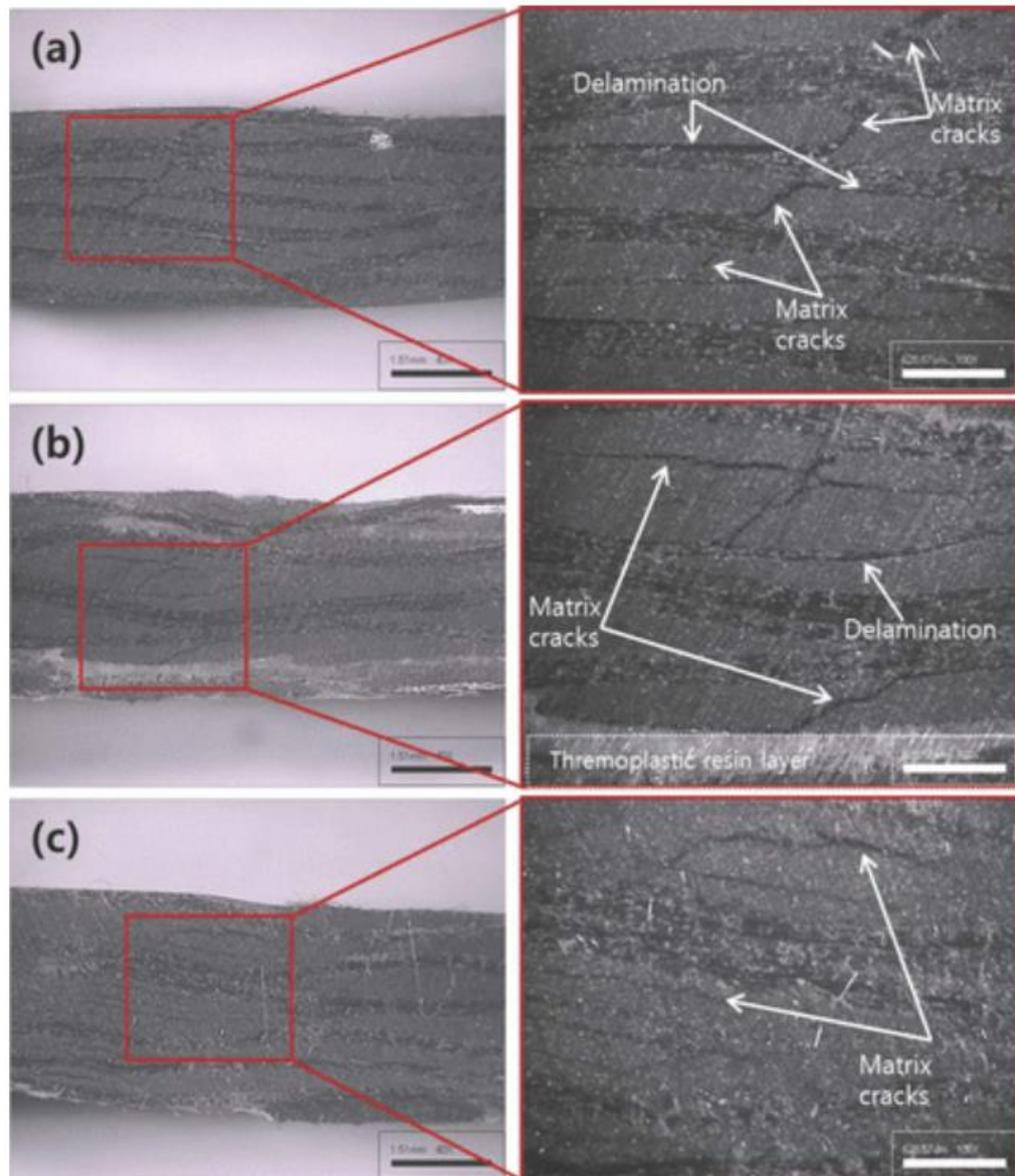


Рисунок 14 - Изображения поперечного сечения композитов после теста межслойной прочности на сдвиг (ILSS): (а) TSC; (б) CBC-3; и (с) ТРК

В ФГУП «ВИАМ» для получения полуфабрикатов ПКМ создано производство, оснащенное современными линиями по изготовлению препрегов ПКМ. Интеграция его современных разработок в мировой рынок ПКМ невозможна без применения современных стандартов по испытаниям ПКМ, разработкой которых данное предприятие успешно занимается. В таблицах 6, 7, 8 представлены физико-механические свойства органопластиков на основе хлопка, лавсана и арамидных волокон, углепластиков ВКУ-27 и ВКУ-30, и стеклопластиков ВПС, выпускаемых ВИАМ.

Таблица 6 – Сравнение свойств ламинатов из органопластиков на основе природных и синтетических волокон [60]

Свойства	Армирующие волокна		
	Хлопок	Полиэтилен терефталат (Лавсан)	Арамид
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	1250 - 1350	1250 - 1300	1270 - 1310
Рабочая температура, К	353 - 362	353 – 363	423 - 453
Предел прочности на растяжение, МПа	43 - 58	145	600 - 750
Предельная прочность на изгиб, МПа	160	140	380 - 500
Предельная прочность на сжатие, МПа	150	75	200 - 300
Объемное электрическое сопротивление, Ω.см	10 <sup>12</sup> - 10 <sup>13</sup>	5·10 <sup>13</sup>	10 <sup>14</sup> - 10 <sup>15</sup>
Поверхностное электрическое сопротивление, Ω	10 <sup>12</sup> - 10 <sup>13</sup>	1,2·10 <sup>14</sup>	10 <sup>14</sup> - 10 <sup>15</sup>
Впитывание воды, 24ч., %	0,1 - 0,8	0,13	0,25 - 0,4

Таблица 7 – Физико-механические свойства углепластиков ФГУП«ВИАМ» [36]

Наименование свойств	Марка материала			
	ВКУ-27	ВКУ-27л	ВКУ-27тр	ВКУ-30
Прочность при растяжении, $\sigma_{11}$ , МПа	1915-2393	1760-1980	800	1800
Прочность при растяжении, $\sigma_{22}$ , МПа	52-59	62-70	800	60
Модуль упругости при растяжении, $E_{11}$ , ГПа	121-137	108-120	60	120
Модуль упругости при растяжении, $E_{22}$ , ГПа	8-9	8,3-8,7	60	8
Прочность при сжатии, $\sigma_{11}$ , МПа	1010-1270	1280-1415	600	1300
Прочность при сжатии, $\sigma_{22}$ , МПа	208-246	340-380	600	250
Прочность при сдвиге в плоскости листа, $\tau_{12}$ , МПа	84-87	78-82	60	80
Модуль упругости при сдвиге в плоскости листа, $G_{12}$ , ГПа	3,2-3,7	3,8-3,9	3-4	3-4

Наименование свойств	Марка материала			
	ВКУ-27	ВКУ-27л	ВКУ-27тр	ВКУ-30
Прочность при межслойном сдвиге, $\tau_{13}$ , МПа	97-104	107-117	80	80-90
Теплостойкость, °С	160	160	160	150
Толщина монослоя, мм	0,13-0,15	0,13-0,15	0,26	0,15

Таблица 8 - Физико-механические свойства стеклопластиков ФГУП «ВИАМ» [36]

Стеклопластик	t, °С	Прочность (МПа) при:				Модуль упругости при растяжении, ГПа
		межслойном сдвиге, МПа	сжатии, МПа	изгибе, МПа	растяжении, МПа	
ВПС-47 (Т-10/ВСТ-1208)	20	71	865	1060	720	30
	170	45	545	845	685	-
	200	32	325	440	615	-
ВПС-48 (Т-10/ВСЭ-1212)	20	75	872	1095	710	33
	120	53	700	950	670	30
ВПС-43К (Т-64(ВМП)/ВСК-1208)	20	73	822	1215	950	34
	160	41	527	765	760	30

Сопоставление данных таблиц 6 - 8 с информацией, приведенной в зарубежных источниках [96, 112 - 115], свидетельствует, что указанные характеристики вполне соответствуют таковым изделий, производимым за рубежом.

### 1.2.1.2 Термическая стойкость

В работе [44] изготавливали ПКМ «углеродное волокно-эпоксидная матрица», модифицированный некоторым количеством углеродных нанотрубок (УНТ). УНТ вносили в эпоксидную смолу посредством звуковой кавитации, а затем смешивали с отвердителем с помощью высокоскоростной механической мешалки. Наибольшее улучшение прочности и вязкости разрушения было

получено при загрузке УНТ 0,3 мас. %. Путем введения УНТ температура стеклования, температура разложения и прочность на изгиб были улучшены.

Затем материал подвергали термическому разложению при нагреве (рисунок 15).

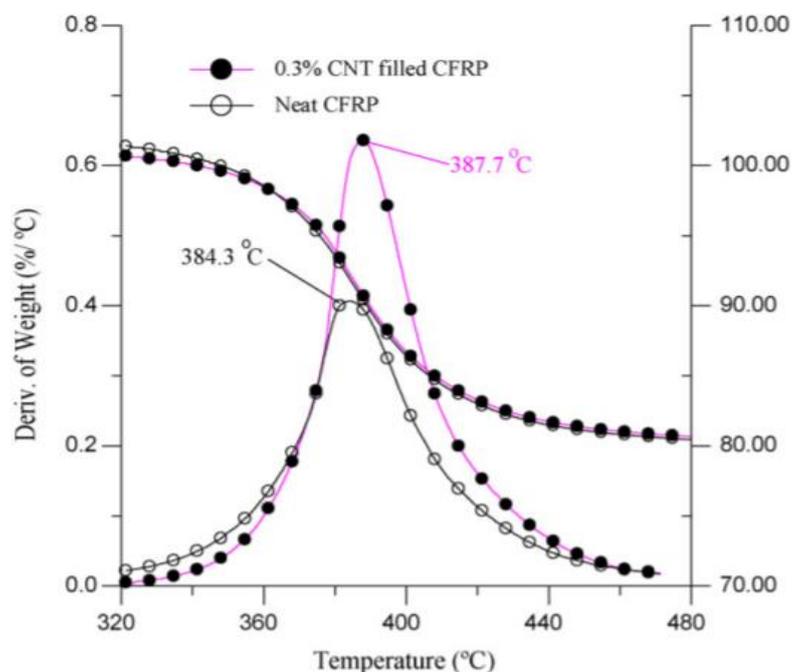


Рисунок 15 - Термогравиметрические кривые чистого и нанофазного углерод-эпоксидного композита

Из рисунка 15 следует, что материал начинает разлагаться при  $\sim 330$  °С. Термическое разложение сопровождается выделением тепла. Максимум экзотермического пика -  $384,3$  °С для ПКМ «углеродное волокно-эпоксидная смола»,  $387,7$  °С при добавлении в данный композит 0,3 % УНТ. При прогреве до  $500$  °С полимерная часть полностью разлагается, остается углеродное волокно.

### 1.2.1.3 Химическая стойкость

Химическая деструкция углеродных полимерных композитов, используемых в авиастроении, происходит из-за воздействия различных сред: пресной, соленой и кислой воды, органического топлива, гидравлической жидкости и противообледенительной присадки. Так, на коммерческих самолетах, в частности на композитных рулях некоторых самолетов серии Airbus A300, были обнаружены отслоения из-за гидравлической жидкости [87].

Обнаружено, в частности, и уменьшение прочности на сдвиг внахлест после склеивания материалов самолета, подвергавшихся воздействию воздуха, противообледенительной присадки, гидравлической жидкости и реактивного топлива [88].

Чтобы понять, как загрязнители влияют на каждый компонент связанного соединения, были проведены гравиметрические эксперименты на вкладках, выполненных из тканого углеродно-эпоксидного композита и аэрокосмического клея, с последующими испытаниями композитов «монолитный углерод / эпоксидная смола» [87].

Композитные панели были изготовлены из десяти слоев полотна T-300 с удельным весом  $98,3 \text{ г/м}^2$  согласно ASTM D5868-01 [89]. Панели были наполнены маловязкой эпоксидной смолой, которую смешивали с отвердителем, используя обычный недорогой неавтоклавный метод с вакуумной обработкой, с циклом отверждения 4 ч при  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ , далее 16 ч при  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Затем образцы полностью вымачивали (относительная влажность 100 %, ) при комнатной температуре в течение 243 ч, в (a) пресной воде, (b) реактивном топливе, (c) гидравлической жидкости Skydrol 500 B и (d) противообледенительной добавке.

Полученные результаты представлены на рисунке 16. Из рисунка 16 следует, что поглощение панелями «углерод-эпоксидная смола» противообледенительной присадки и гидравлической жидкости значительно выше, чем поглощение воды и реактивного топлива.

Предельные растягивающие нагрузки контрольных и выдержанных в авиационной жидкости образцов отличаются незначительно. Возможно время выдержки в химических средах - 243 ч оказалось недостаточным для четкого выявления протекания химической деструкции в композите.

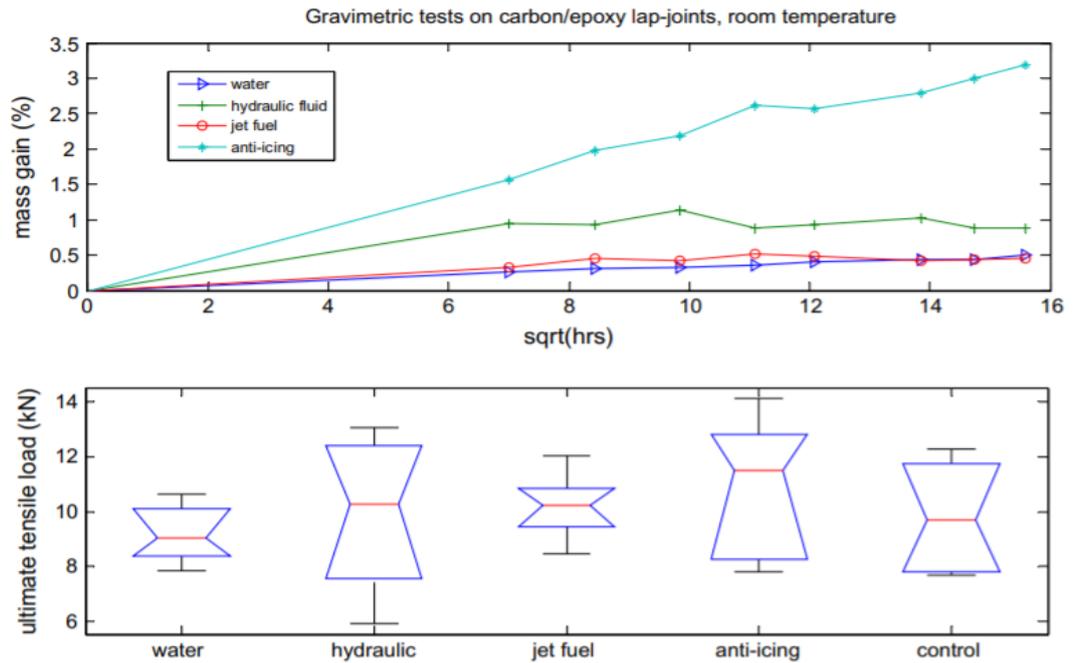


Рисунок 16 - Вверху: графики поглощения вкладками из композита углеродное волокно-эпоксидная матрица различных авиационных жидкостей. Внизу: коробочные графики предельной растягивающей нагрузки контрольных и выдержанных в авиационной жидкости образцов [87]

На рисунке 17 представлены изменения относительной твердости панелей по Шору.

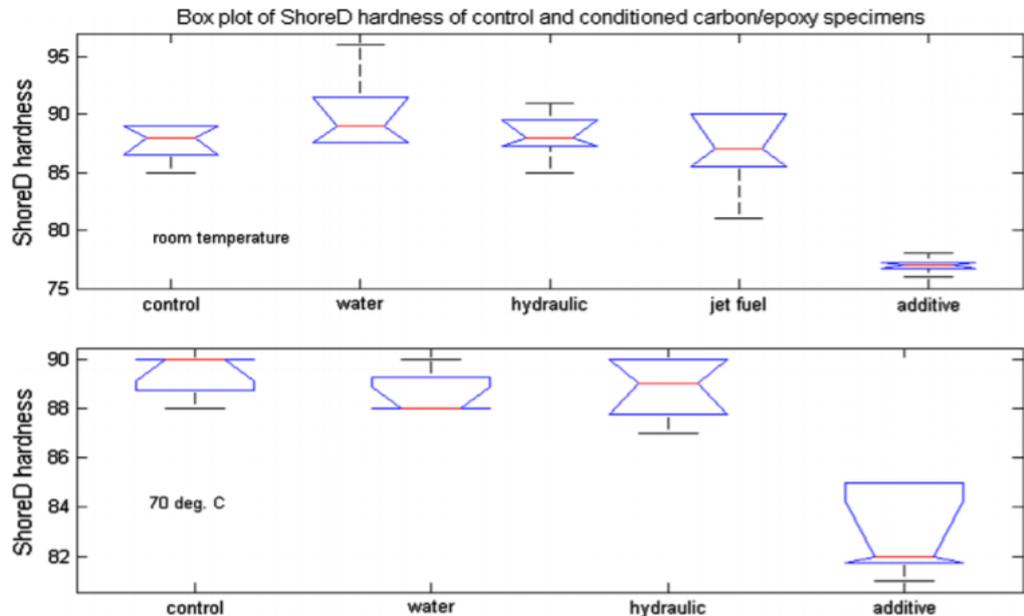


Рисунок 17 - Графики испытаний твердости по Шору в контрольных и выдержанных в различных средах образцах панелей «углеродное волокно-эпоксидная смола» при комнатной температуре и 70 °С.

Как следует из рисунка 17, изменение относительной твердости незначительно при обработке в воде, гидравлической жидкости при комнатной температуре и 70 °С в реактивном топливе при комнатной температуре (1–2 %). Обработка в антиобледенительной добавке снижает относительную твердость на 12,5 %.

### **1.2.2 Источники образования и направления использования отходов ПКМ**

Отходы в виде непригодных остатков и материалов с истекшим сроком службы из одного промышленного процесса могут служить сырьем для другого, тем самым уменьшая влияние промышленности на окружающую среду [90].

Утилизация самолетов - это серия мероприятий: сбор перерабатываемых материалов и устройств с самолетов, которые в противном случае считались бы отходами, а также сортировка и переработка этих полезных материалов в сырье для будущих самолетов и других промышленных применений. Сотни пригодных для повторного использования материалов доступны в стареющих самолетах, и это их число постоянно увеличивается из-за экономических и технологических достижений в области повторного использования. В конце срока службы самолеты часто помещают на кладбища - места для стоянки, где они разрушаются в результате воздействия окружающей среды и, в частности, таких факторов как ультрафиолетовое излучение, влажность, кислород, озон. В большинстве случаев полезные материалы с самолетов являются высокотехнологичными и должны быть оценены для будущего производства и экономии материалов.

Как правило, различные материалы и устройства самолетов включают углеродные и стекловолоконные композиты [91].

На рисунке 18 показан жизненный цикл самолета и охарактеризованы возможные элементы для повторного использования его оборудования и средств эксплуатации. Имеются сведения, что масса среднего самолета составляет 106 тонн, а после трех этапов процесса его демонтажа около 85 % этой массы можно извлечь в виде полезных материалов, а оставшиеся 15 % отправить на

захоронение [92]. При этом 85 % восстановленных деталей либо используют, как есть, в той же области, либо модифицируют для других применений [93, 94].

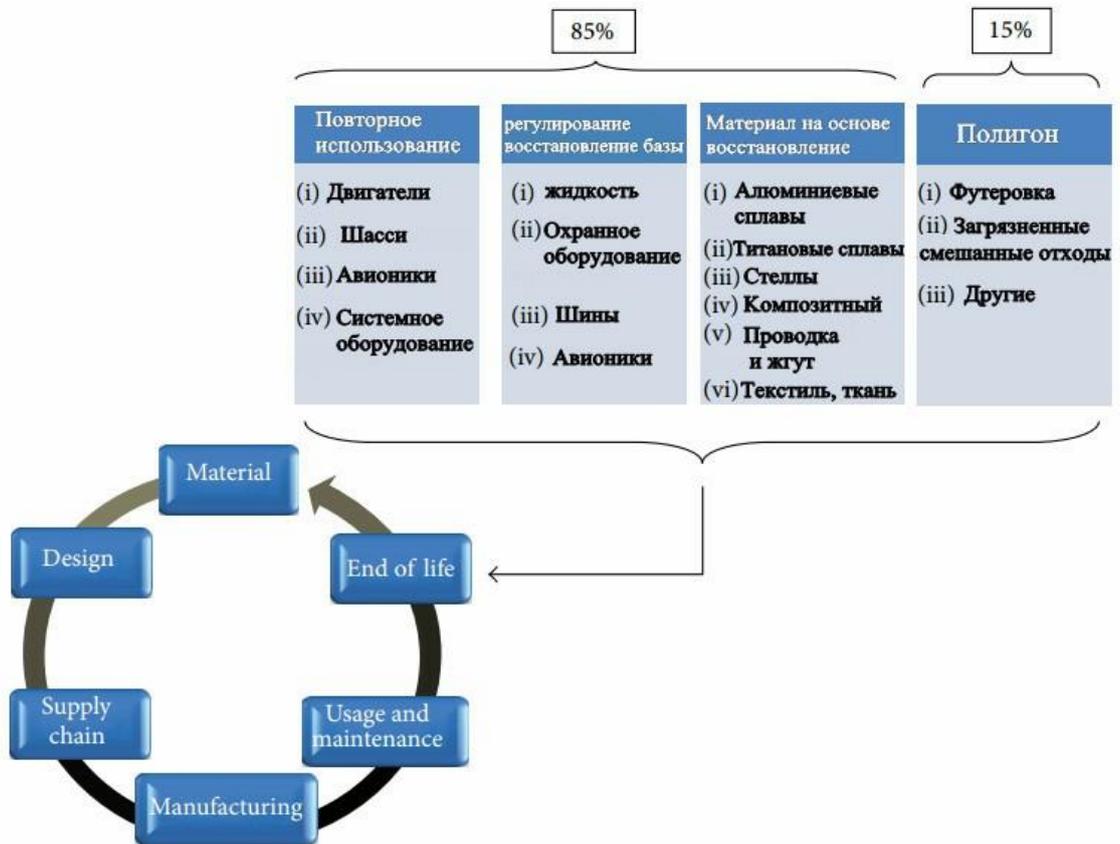


Рисунок 18 - Жизненный цикл самолета и обратная цепочка поставок для будущего использования в качестве эффективных и недорогих материалов [91]

### 1.2.3 Современные методы утилизации отходов ПКМ

В целях утилизации пластмасс и композиционных материалов самолетов в работе [97] исследован процесс низкотемпературной каталитической рециркуляции. Авторы утверждают, что процесс каталитической конверсии может превратить все типы пластмасс (например, резину, термореактивные материалы и термопласты) в ценные углеводородные продукты и топливо. Каталитическое преобразование не загрязняет окружающую среду [95, 96].

Имидные, полиэфирные, эпоксидные и другие сконструированные термопласты и композитные матрицы могут быть превращены в углеводороды с низкой молекулярной массой для получения ценных волокон для повторного использования при изготовлении композиционных материалов для авиационной

и других отраслей промышленности. Экономический анализ показывает, что основанный на их принципах завод будет окупаться в течение одного - двух лет. Технология переработки 100 тонн в сутки использованных шин подтверждает высокую вероятность эффективной реализации крупномасштабной утилизации отходов пластмасс и композитов [98].

Рециркуляция отвержденных композиционных материалов, используемых для производства самолетов, является сложным процессом из-за существования композитных конструкций [99]. Из-за структурных проблем переработанных обычными методами волокон термореактивных композитов, входивших в их состав, они могут не восстанавливать первоначальных армирующих значений в конструкциях фюзеляжа самолета.

Компании Boeing и Alenia Aeronautica основали первый в Италии завод по переработке композитных материалов для будущего производства. Этот завод перерабатывает в среднем 1102 тонны композитного лома в год и обеспечивает около 75 рабочих мест в экономике региона. Boeing также сотрудничал с Milled Carbon Limited для создания пилотной промышленной установки для непрерывной обработки отвержденных и неотвержденных композитных деталей с целью извлечения высококачественных углеродных волокон. Рециркулированный материал, вероятно, будет использоваться для некритических конструкций самолетов, таких как камбуз, внутренняя облицовка, детали сидений, инструменты и т. п. [99, 100].

Из-за своей термореактивной природы эпоксидные композиты имеют некоторые недостатки: после отверждения термореактивного композита его нельзя повторно напаять, изменять или растворять, и, следовательно, его рециркуляция или ремонт чрезвычайно затруднены. Кроме того, процессы получения связанных с ними компонентов в основном сосредоточены на производствах с небольшим средним объемом из-за относительно длительного времени отверждения, необходимого для химического формирования полимерной сетки.

Концепция, впервые предложенная в работе [102], может представлять особенно интересный подход, потенциально обеспечивающий преодоление некоторых из названных выше ограничений, связанных с термореактивными FRPC. Идея состоит во введении обменных связей в полимерную сеть, которая может перестраиваться термически (или под действием другого стимула), сохраняя целостность сети. Это обеспечивает беспрецедентные функциональные возможности для таких полимерных сетей, такие как термоформование, ремонт, переработка или утилизация. Стоит отметить, что большинство современных динамических термореактивных изделий основано на мягких неструктурных материалах [103].

Наиболее популярными динамическими химическими составами, используемыми при разработке высших волокнистых материалов, являются таковые на базе переэтерификации карбоксилатов [104], переаминирования винилогидрофосфатов [105], трансалкилирования солей триазолия [106], транскарбамоилирования [107], силоксанового силанольного [108], дисульфидного [109] и имин-аминного [110] обмена. Несмотря на большое научное значение всех этих систем, их использование в реальных промышленных приложениях, таких как FRPC, далеко не однозначно. Это связано с различными проблемами, присущими химической природе каждой системы: нерастворимость катализатора, старение или выщелачивание; длительная нестабильность в отношении окисления или гидролиза; термическая деградация при переработке; низкие механические свойства; масштабируемость, стоимость и т. д. В этом сценарии по-прежнему необходима разработка новых, ориентированных на производство систем витримеров, чтобы получить инновационные термореактивные конструкционные материалы, которые можно легко обрабатывать, восстанавливать и использовать повторно.

В работе [101] рассмотрены экологические и экономические факторы, способствующие разработке маршрутов рециркуляции для увеличения объема использования образующихся композитных отходов. В этой статье представлена новая парадигма для полной переработки композитов на основе эпоксидной

смолы и углеродного волокна (CFRP). После погружения композита в этиленгликоль (EG) и повышения температуры, эпоксидная матрица может быть растворена, поскольку молекулы EG участвуют в реакциях обмена связями в ковалентной адаптивной сети, эффективно разрывая длинные полимерные цепи на мелкие сегменты. Чистые углеродные волокна могут быть затем восстановлены с теми же размерами и механическими свойствами, что и у свежих. Как скорость растворения, так и минимальное количество этиленгликоль (EG), необходимое для полного растворения ковалентной адаптируемой сети (CAN), определены экспериментально. Дальнейшее нагревание раствора приводит к повторной полимеризации эпоксидной матрицы, поэтому новое поколение композита может быть изготовлено с использованием переработанного волокна и эпоксидной смолы. Таким образом, реализуется замкнутый цикл с почти 100 %-ной переработкой. Кроме того, эпоксидные композиты с поверхностным повреждением полностью восстанавливаются. Как переработанные, так и восстановленные композиты демонстрируют тот же уровень механических свойств, что и свежие материалы.

### **1.3 Общие сведения об активных углях**

#### **1.3.1 Понятие**

Активные угли, как высокопористые материалы, вызывают огромный интерес из-за их большой удельной поверхности, развитой пористой структуры, обильных поверхностных функциональных групп, хороших химических и термических свойств, стабильности и широкого применения в различных областях, таких как адсорбция, накопление энергии и реакция восстановления кислорода. Высокопористые активные угли обеспечивают быструю кинетику адсорбции и высокую степень использования общей пористости и площади поверхности. Как следствие, особые физико-химические свойства делают активные угли идеальными адсорбентами для решения задач защиты окружающей среды.

Наряду с этим жизненно важной задачей является создание методов переработки полимерных отходов, позволяющих получать целевые продукты, способные конкурировать с известными рыночными аналогами.

Полимеры составляют значительную часть объема техногенных отходов: около 5–15 % массы твердых бытовых отходов представлено пластиками [112, 113]. Более 25 миллионов тонн пластиковых отходов ежегодно образуется в странах ЕС-27 [114, 115]. В течение многих лет исследователи ищут различные способы переработки такого большого количества полимерных отходов. В настоящее время использование свалок и сжигание отходов являются двумя наиболее распространенными решениями [116]. Увеличение стоимости, экологические проблемы и уменьшение площадей под свалки делают желательными альтернативные варианты переработки, как ТБО [117], так и пластиковых отходов [118, 119, 124].

Анализ научно-технических данных и опыта переработки полимеров в высокоразвитых европейских странах свидетельствует, что наиболее перспективными способами их утилизации являются термические, основанные на сжигании и низкотемпературном пиролизе с получением углеродных сорбционно активных материалов [123], хотя они и не позволяют использовать энергетический потенциал в максимально возможной степени,

Карбонизированный материал представляет собой ценное сырье, которое затем может быть переработано в сорбционные материалы - углеродные сорбенты (УС). Растущие требования к качеству сточных вод приводят к необходимости использования методов сорбции.

Изготовление углеродных сорбентов в процессе переработки отходов синтетических полимеров позволит решить проблему их использования, а также значительно расширить разнообразие сорбционных материалов для технологических и экологических целей.

Интерес исследователей к проблеме объясняется возможностями приготовления на этой основе углеродных сорбентов высокой чистоты, низкой зольности и регулярной управляемой структуры. Сорбционные и

эксплуатационные свойства образующихся активных углей зависят от химической структуры и физико-химических свойств прекурсоров.

Активированные угли успешно применяют для очистки воздуха и воды [111], катализа [120, 121] и накопления энергии [122]. Кроме того, растущая потребность в качестве окружающей среды также стимулирует спрос на эти материалы.

Активированные угли обладают высокой удельной поверхностью. Её площадь создается многочисленными сетками внутренних пор, классифицируемых по IUPAC [125] на микропоры (ширина менее 2 нм), мезопоры (ширина от 2 до 50 нм) и макропоры (ширина более 50 нм).

### **1.3.2 Сырьевые источники**

Размеры и объемы пор получаемых адсорбентов являются функцией различных параметров, включая материал отходов пластика, предварительную обработку перед карбонизацией, сам процесс карбонизации и процесс активации. Для производства активных углей используют различные материалы: каменный уголь, углеродные отходы, в том числе углеродное волокно [126 - 129], биологические и сельскохозяйственные остатки [130 - 133], полимерные материалы, включая ПКМ – органопластики и углепластики [134 - 139], шины [140, 141] и др.

В работе [128] авторы отмечают особенности процесса получения активных углеродных волокон. Подчеркнуто, что химически активированные углеродные волокна могут быть получены непосредственно из стабилизированных волокон. При этом использование стабилизированных волокон позволяет экономить до 70 % активирующего агента, активированные волокна из стабилизированных и карбонизированных волокон имеют сходную пористую текстуру, а общий выход процесса активации увеличивается при использовании стабилизированных волокон.

Прямая химическая активация не карбонизированных стабилизированных углеродных волокон на основе смолы обычным активирующим агентом (KOH),

в отличие от традиционного метода активации, представляет более короткий путь, объединяя этапы карбонизации и активации в одну простую термическую обработку. Для обеспечения пористой структуры, достигающей значений  $S_{\text{ВЕТ}} > 1700 \text{ м}^2/\text{г}$ , требуется до 70 % меньше активирующего агента. Кроме того, общий выход процесса активации увеличивается.

В работе [130] описан процесс утилизации биомассы путем производства углеродных адсорбентов. Таковые со щелочным характером поверхности получают паровым пиролизом биомассы (миндальная и ореховая скорлупа, косточки абрикоса, вишни, виноградка). Полученные при этом смеси смолы и фурфурола пригодны для получения углеродных адсорбентов с низким содержанием золы и серы и различным химическим характером поверхности. Кислородные функциональные поверхностные группы являются полифункциональными катионитами. Получаемые углеродные адсорбенты имеют гидрофильную поверхность и пригодны для удаления из воды ионов металлов и других загрязняющих веществ. Газовые продукты могут быть использованы в качестве источника энергии.

Актуальность тенденции использования отходов органопластов подтверждает возрастающее количество публикаций в зарубежных научных журналах, освещающих методы производства активных углей из отходов полиэтилентерефталата (ПЭТФ) [142, 143], полиакрилонитрила (ПАН) [144, 145], отработанных ионообменных смол (в частности сополимера стирола и дивинилбензола) [146, 147], ПВХ [148], полиуретана [149] и других утильных полимеров.

Так, в работе [142] авторы отмечают, что ПЭТ-отходы по своему химическому составу подходят для приготовления углеродных сорбентов, обеспечивая высокую степень развития их пористости и удельной поверхности. Такие поглотители ведут себя как лучшие адсорбенты для извлечения из воды п-нитрофенола (PNP) по сравнению с коммерческими активными углями.

Бутылочный полиэтилентерефталат (ПЭТ) был использован в качестве прекурсора для приготовления активированных углей путем физической

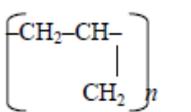
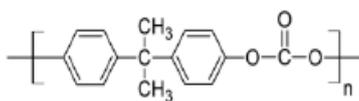
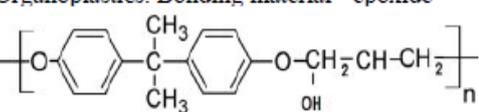
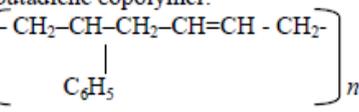
активации водяным паром и химической активации гидроксидом калия при контролируемых атмосфере и условиях нагревания [142, 143]. Их выход составил менее 10 % в случае водяного пара и от 24,62 до 32,07 % для гидроксида калия. Они имеют очень высокое содержание углерода, очень низкую зольность и удельную поверхность по БЭТ, достигающую 1235 м<sup>2</sup>/г в случае водяного пара и 1002 м<sup>2</sup>/г с оптимумом гидроксида калия. Кроме того, степень развития микро- и мезопористости заметно больше с паром, а развитие макропористости намного больше с гидроксидом калия. Полученные адсорбенты демонстрируют лучшее адсорбционное поведение по отношению к растворенному в воде п-нитрофенолу, чем коммерческий активный уголь, как с точки зрения скорости адсорбции, так и с позиций адсорбционной емкости. Напротив, коммерческий активный уголь действует как лучший адсорбент ионов Fe (III). По сравнению с раздельным одновременное присутствие обоих растворенных веществ в растворе практически не влияет на процесс адсорбции, за исключением равновесия для Fe (III).

В работе [139] исследовано термическое разрушение полимерных материалов, различающихся химической структурой и физико-химическими свойствами, с целью получения активных углей и сформулированы требования к химическому составу органических полимерных отходов - прекурсоров. Среди них выбраны полипропилен, ПК (с монолитной и сотовой структурой), гранулированный полистирол-ПС, связанный каучук на основе сополимера стирола и бутадиена, текстильный ламинат РРТ (армированная хлопчатобумажная ткань с фенольной смолой - фенилфениленэфирфталатом), прессованный под давлением более 1100 кг/см<sup>2</sup>, органопласт - наполненный полимер, изготовленный из синтетических арамидных волокон, пропитанных и отвержденных эпоксидной смолой. Свойства исследованных образцов представлены в таблице 9.

РРТ представляет собой трехмерный ударопрочный полимер с плотной сеткой (степень сшивки определяется соотношением фенола и формальдегида). Химическая структура органопластика (поли-пара-фенилен-тере-фталамида)

представлена бензольными кольцами, соединенными сильными химическими связями через -NH-CO-группу. Полимеры также содержат гетероатомы (кислород, серу, азот), соединяющие бензольные кольца.

Таблица 9 - Отходы органопластов, использованные для получения активных углей [139]

Polymer	Softening T°C	Degradation T°C	Properties
 Polypropylene (PP)	176	220-250	isotactic crystalline polymer
Polycarbonate (PC) 	220-230	330	Linear polyesters of carbon acid and dihydric phenol. Melting T is close to degradation T. Tear resistance $\geq 60$ MPa
Polystyrene (PS) $[-CH_2-C(C_6H_5)H-]_n$	87-92	240-260	Thermoplastic atactic amorphous polymer with linear structure.
Textile laminate. Bonding material – phenolic-formaldehyde resin $[-C_6H_3(OH)-CH_2-]_n$	200-250	331-350	Bonding material-phenolic formaldehyde resoles resin. Tear resistance for plates of 1-2 mm thick - 39,0 MPa or 400 (kilogram-force /sm <sup>2</sup> )
Organoplastics. Bonding material - epoxide  Filling material – aramide fibres - aromatic polyamide. (polyparafeniltherephthalamide = aramide)	85-100	250-450	Epoxy resins (ER) - oligomeric products of polycondensation of epichlorhydrin with polyatomic phenol.
Tire rubber (TR) on the base of styrene and butadiene copolymer. 	130-170	More than 200	Noncrystallized copolymer with irregular structure, with statistical distribution of monomer units, filling material - technical carbon

### 1.3.3 Производство активных углей из отходов пластмасс

Поскольку в своем большинстве пластики содержат большое количество углерода, особое внимание исследователи уделяют использованию их отходов для получения ценных активных углей. Так, в работе [150] катализировали

переработку отходов ПП и ПС в активные углей с использованием Ni-Mn-Al катализатора; однако качество полученного активного угля требовало улучшения. В работе [151] получен активный уголь из отходов полиэтилена с использованием проволочной сетки из нержавеющей стали в качестве катализатора. Однако выход активного угля был низким (около 10 %). В работе [152] использован автоклав в качестве реактора для преобразования ПП и ПС в активный уголь, хотя автоклав не подходит для массового и непрерывного производства таких продуктов. К сожалению, большинство исследований ограничено однокомпонентными пластиковыми отходами.

В работе [137] отходы органопластиков (ПП, ПЭ и ПС) эффективно преобразованы в активный уголь. После активации с КОН получен активированный пористый графен (АПГ) с высокой удельной поверхностью (2315 м<sup>2</sup>/г) и большим объемом пор (3,319 см<sup>3</sup>/г), характеризующийся быстрой адсорбцией и высокой адсорбционной способностью, превосходящей токовую большинства промышленных адсорбентов, и отличной способностью по удалению метиленового синего из сточных вод (769,2 мг/г).

Измельченные смешанные отходы обрабатывали модификатором ММТ (аммониевой солью диметилдигидрогенизированного таллового масла) в весовом отношении 1:4 в смесителе при 190 °С в течение 5 минут. Композит активного угля ММТ карбонизировали в кварцевом трубчатом реакторе при 700 °С в атмосфере N<sub>2</sub>. Установлено, что ММТ не только способствует разложению смешанных пластиков на ароматические и легкие углеводороды, но и катализирует превращения этих продуктов. Очисткой карбонизата плавиковой и азотной кислотами получен уголь марки АУ-ГЛ который был смешан с КОН в весовом соотношении 1:6 и пиролизован при 850 °С в течение 1,5 ч в атмосфере аргона. Полученный продукт был промыт раствором HCl концентрации 15 % мас. и деионизированной водой до нейтральной реакции и высушен при 120 °С в течение 12 часов.

Углеродные наносферы (УНС) или АПГ перемешивали в дозе 25,0 мг в 50,0 мл раствора метиленового голубого заданной концентрации при рН = 6, обеспечиваемом раствором HCl концентрацией 0,5 моль/л.

Результаты наблюдения SEM и TEM, характеризующие морфологию УНС или АПГ, отражают данные рисунков 19 и 20. На основании их анализа авторы заключают, что после активации КОН в АПГ формируется пористая структура размером от нескольких до дюжины нанометров, аналогичная пористому графену, активированному КОН.

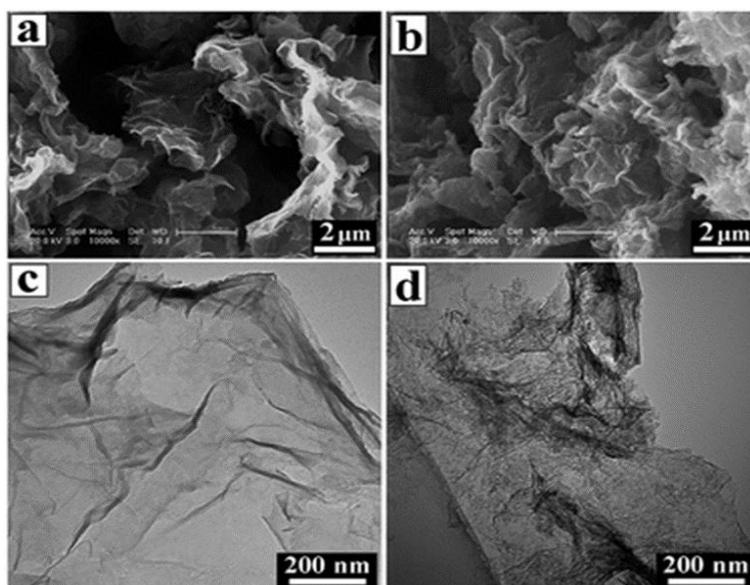


Рисунок 19 – Изображения SEM и TEM для УНС (а и b) и АПГ (с и d)

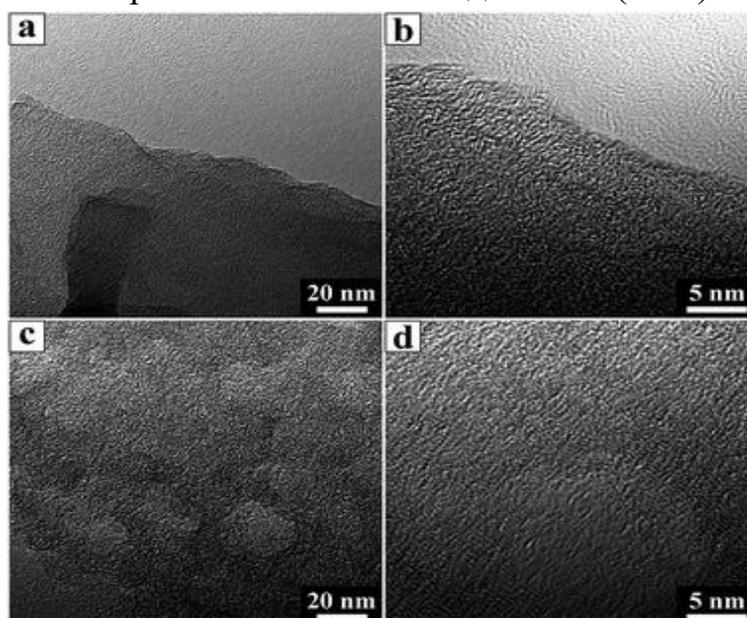
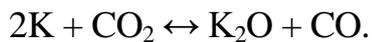
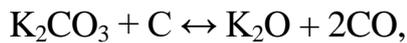


Рисунок 20 - Изображения TEM УНС (а и b) и АПГ (с и d) после активации КОН

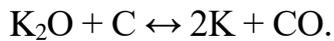
Полагают, что механизм активации включает независимые гидроксидные и окислительно-восстановительные процессы. При активации КОН может реагировать с углеродом следующим образом [153]:



При температуре выше 700 °С реакции протекают следующим образом:



При температурах выше 800 °С имеет место взаимодействие:



С целью анализа текстурных свойств УНС и АПГ оценены адсорбция-десорбция ими азота при 77 К. Как свидетельствуют данные рисунка 21 (а), для АПГ изотерма представляет собой комбинацию изотерм физической адсорбции I и IV типов.

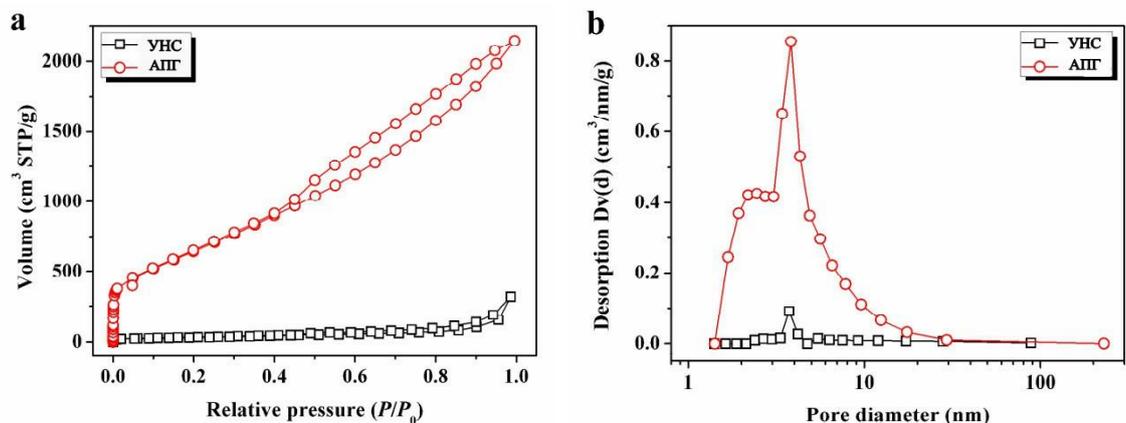


Рисунок 21- Изотермы (а) адсорбции-десорбции азота и распределение пор по размерам (б)

Высокая адсорбционная способность имеет место при низком относительном давлении ( $P/P_s < 0,1$ ), что указывает на наличие большого количества микропор в АПГ. Петля гистерезиса типа H4 при относительном давлении  $P/P_s$  в диапазоне от 0,4 до 1,0, обусловлена заполнением и опорожнением мезопор при капиллярной конденсации. Она указывает на наличие большого количества мезопор в АПГ. Удельная поверхность ( $S_{\text{ВЕТ}}$ ) и объем пор ( $V$ ) АПГ составляют 2315,0 м²/г (близко к теоретическому значению

для графена - 2650 м<sup>2</sup>/г) и 3,319 см<sup>3</sup>/г, соответственно. По сравнению с УНС (113,4 м<sup>2</sup>/г и 0,492 см<sup>3</sup>/г) большие величины  $S_{\text{ВЕТ}}$  и  $V$  АПГ связаны с активацией КОН, которая является очень эффективным методом для травления пор и увеличения содержания дефектных и краевых участков. Распределение пор по размерам, оцененное с использованием модели Барретта–Джойнера–Халенды по ветвям десорбции изотерм, охарактеризовано на рисунке 21 (б). Как видно из этого рисунка, АПГ характеризует узкое распределение пор по размерам со средним диаметром около 3,8 нм.

Кривые ТГА и ДТГ изученных образцов представлены на рисунке 22. Слабую потерю массы при 100 - 400 °С авторы связывают с выделением хемосорбированной воды и пиролизом кислородсодержащих функциональных групп. Заметную потерю массы между 400 и 700 °С они объясняют окислением углеродного скелета графена. Более низкая максимальная температура окисления АПГ (519,3 °С), чем у УНС (572,1 °С), указывает на образование множества дефектов и/или кислородсодержащих функциональных групп при активации КОН. Остатки УНС и АПГ при 800 °С составили менее 0,4 %, что свидетельствует о высокой чистоте обоих материалов.

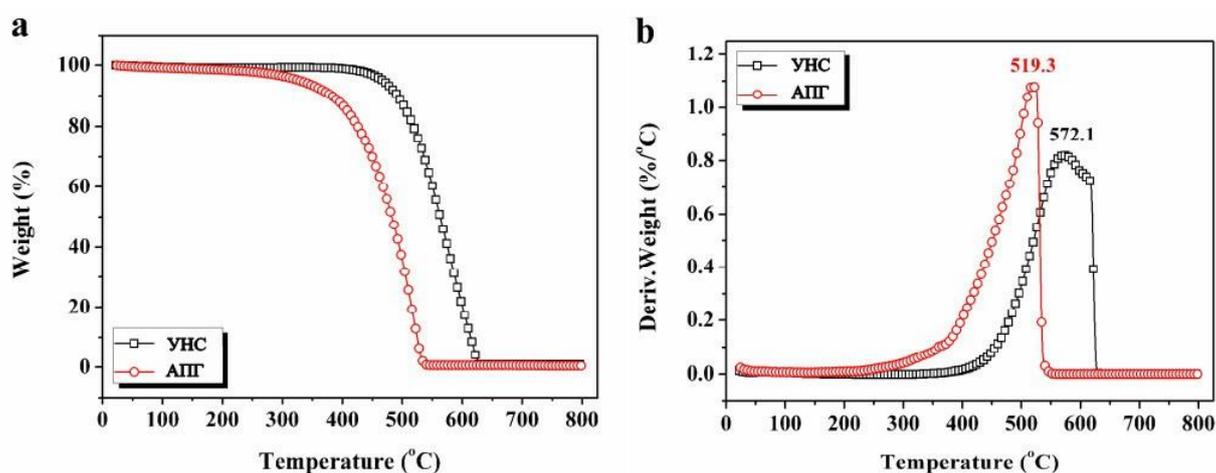


Рисунок 22 - Кривые TGA (a) и DTG (b) УНС и АПГ,

образцы нагреты в атмосфере воздуха с интенсивностью 10 °С/мин

Образовавшиеся при взаимодействии с КОН (травленные) поры играют решающую роль в процессе адсорбции красителя не только как диффузионные каналы, но и как активные центры. Таким образом, авторы ожидают, что

полученные пористые активные угли могут быть эффективно использованы при решении задач защиты окружающей среды.

#### 1.3.4 Области использования

Глобальные масштабы антропогенного загрязнения воды требуют создания эффективных абсорбирующих материалов для выделения из неё загрязняющих веществ [155 - 158]. Так, в частности, адсорбция органических красителей является недорогим, универсальным и одним из наиболее широко используемых методов их удаления из сточных вод с применением углеродных нанотрубок (УНТ), графена, активированного угля и т.п. [159 - 162].

Широкое использование коммерческих активированных углей ограничено, однако, из-за высоких сопутствующих затрат. Для снижения последних предприняты многочисленные изыскания недорогих альтернативных предшественников среди различных отходов. При этом могут быть получены с использованием физической или химической их активации активные угли с высокой удельной поверхностью. Комбинированные обработки могут улучшать поверхностные свойства адсорбента, увеличивая, следовательно, его адсорбционную способность.

На рисунке 23 представлены изотермы адсорбции МГ на углеродных наносферах (УНС) и активированном пористом графене (АПГ). Количество адсорбированного МГ резко увеличивается при более низкой конечной концентрации раствора, что свидетельствует о высоком сродстве между молекулами МГ и поверхностью АПГ. Затем адсорбированное количество достигало плато при более высокой равновесной концентрации раствора, отражая насыщенную адсорбцию. Что еще более важно, по сравнению с другими зарегистрированными адсорбентами (таблица 10), включая графен, активированные углеродные сорбенты, пористые микросферы  $MnO_2$ , активированные УНТ, активированный уголь, активированные наносферы, упорядоченный мезопористый углерод, видно, что АПГ показали отличные адсорбционные характеристики по МГ. Кроме того, оптические фотографии

были сделаны до и после адсорбции МГ (рисунок 23). Например, после адсорбции МГ с начальной концентрацией 300 мг/л на АПГ загрязненная вода стала прозрачной и бесцветной. Это явление дополнительно выявило эффективную адсорбцию и отчетливое обесцвечивание сточных вод с использованием АПГ. В частности, около 95 % МГ было удалено АПГ в течение первых 10 минут адсорбции, в то время как в течение оставшегося времени происходила только небольшая часть дополнительного удаления.

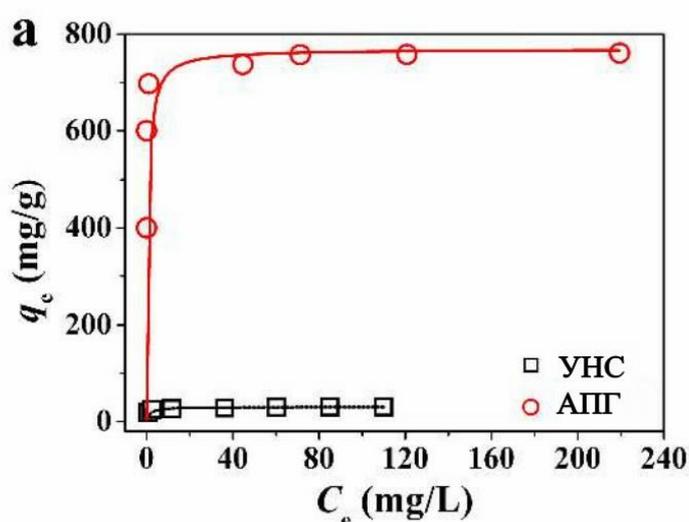


Рисунок 23 - Изотермы адсорбции МГ при комнатной температуре на УНС и АПГ

Таблица 10 - Сравнение равновесной адсорбционной способности МГ для различных адсорбентах

Адсорбент	Адсорбционная емкость, мг/г
Графен наноллист	111,62
Активированный УС	172,4
Ni / C наноматериал	175,2
монтмориллонит	300,3
Активированная УНТ	400
Активированный уголь	452,2
Углеродные наносферы	585
Упорядоченный мезопористый углерод	758
Активированный пористый графен	769,2

Данные таблицы 10 свидетельствуют, что некоторые пористые угли функционируют лучше, чем коммерчески доступные. В работе [154] выполнена оценка эффективности инновационного мезопористого активированного угля С-

МП в сравнении с коммерческими углями С-КОМ при очистке воды из реки Сунхуа. Совокупное поглощение микроколичеств загрязняющих веществ (СПЗ) зависило от удельного объема подаваемой воды, выраженного в м<sup>3</sup> на 1 кг активного угля. Этот показатель использовали при оценке производительности. Полученные результаты свидетельствуют, что мезопористые и микропористые объемы в С-МП хорошо развиты. Более высокие мезопористость (63,94 %) и средняя ширина пор (37,91 Å) С-МП обеспечивают его более высокую адсорбционную способность в отношении гуминовых кислот по сравнению с С-КОМ. Когда объем загрязненной воды на 1 кг активного угля достиг 12,58 м<sup>3</sup>, поглощение органических загрязняющих веществ для С-МП увеличилось на 32,82 и стало равным 156,29 % по сравнению с С-КОМ.

### 1.3.5 Регенерация и реактивация активных углей

Регенерация адсорбентов является одним из основных вопросов, которые возникают при адсорбционной очистке, в особенности это касается применения дорогостоящих адсорбентов [163]. Целями регенерации являются десорбция адсорбированных веществ или деструктивное их разрушение, а также восстановление адсорбционной способности адсорбентов.

Наиболее распространенная техника регенерации состоит в термической обработке (тепловая десорбция), заключающейся в реализации трех стадий [163]:

1. Обработка насыщенного активного угля острым водяным паром;
2. Сушка угля горячим воздухом;
3. Охлаждение угля холодным воздухом.

Помимо этого приема регенерации в ряде случаев используют и другие средства: десорбцию под вакуумом, различные приемы экстракционной обработки, десорбцию горячими инертными и дымовыми газами [164].

В силу различных причин цикличное использование активных углей обычно приводит к значительной или полной потере ими поглощательной способности. В таких случаях часто практикуют реактивацию отработанных

адсорбентов. Условия реактивации весьма схожи с таковыми переработки на активные угли соответствующих видов сырья [165].

В качестве иллюстрационного примера целесообразно рассмотреть приведенное выше исследование [136, 137], в котором регенерацию активного угля после адсорбции МГ проводили термическим отжигом в атмосфере Ar. Рисунок 24 отражает адсорбционные характеристики угля АПГ при его циклическом использовании. Его адсорбционная способность после пяти циклов составила 734,4 мг/г, что примерно соответствует 96 % от начальной емкости (761,1 мг/г).

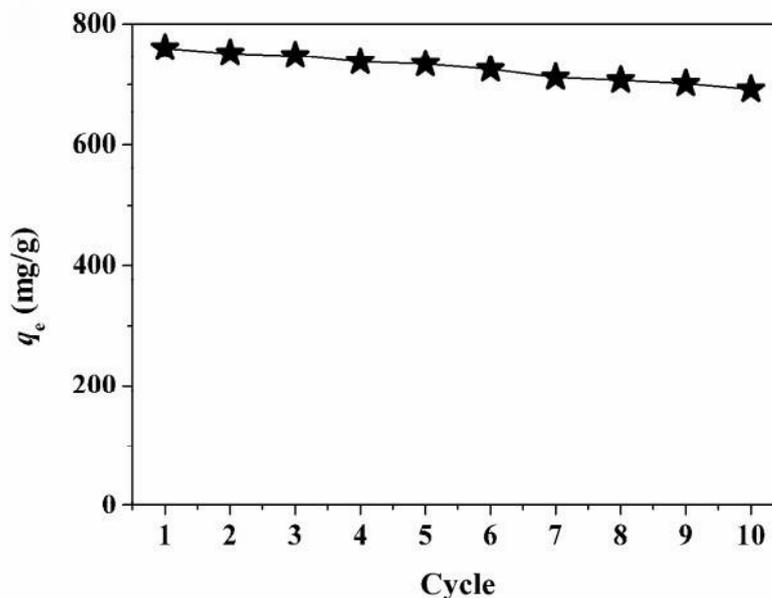


Рисунок 24 - Результативность циклического использования активного угля АПГ при адсорбции МГ (концентрация МГ = 400 мг/л, доза угля = 0,5 г/л, время контакта фаз 180 мин)

Данные рисунка 24, к сожалению, не обеспечивают возможности корректного их воспроизведения из-за отсутствия информации о величине  $Re_m$ , выражающей интенсивность контакта фаз), однако из них видно, что даже после 10 циклов АПГ демонстрирует адсорбционную способность 692,0 мг/г, что составляет приблизительно 91 % от начальной и выше, чем у многих фигурантов таблицы 10.

Для выявления механизма происходящих процессов изучено равновесие низкотемпературной адсорбции/десорбции азота образцами свежего активного

угля, активного угля, насыщенного МГ первого цикла, и активного угля, регенерированного после 10 циклов извлечения МГ.

Данные рисунка 25 указывают на схожесть форм изотерм адсорбции-десорбции азота для исходного, использованного и регенерированного образцов. При этом гистерезис в диапазоне относительных давлений 0,4–1,0 сохраняет свои тенденции при весьма близком распределении пор по размерам. Однако имеющееся некоторое снижение величин  $S_{\text{ВЕТ}}$  и  $V$  испытанных образцов по сравнению со свежим активным углем требует более глубокого изучения.

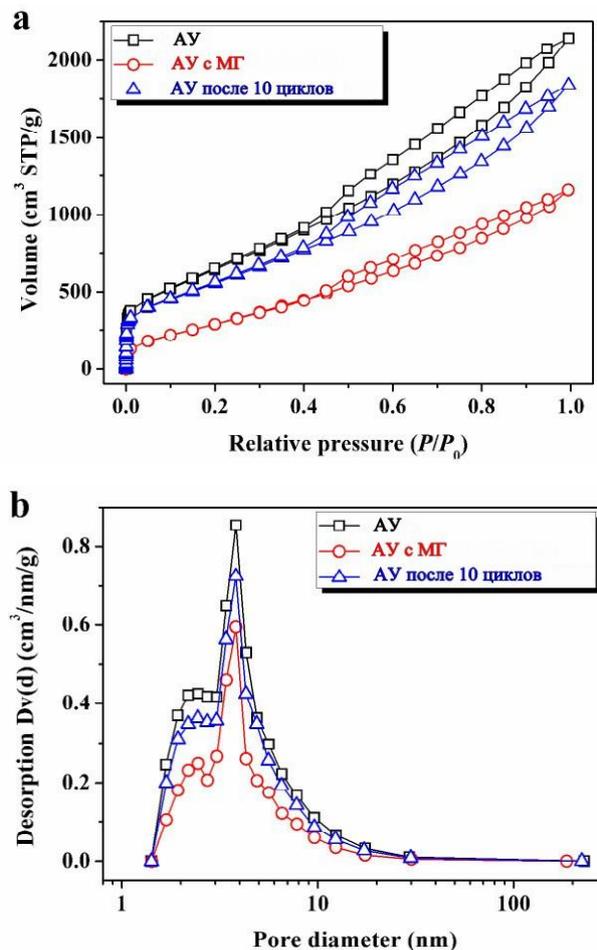


Рисунок 25 - Изотермы адсорбции-десорбции азота (а) и распределение пор по размерам (б) активного угля до и после 1-й и 10-й адсорбции МГ

С этой целью получены и проанализированы представленные на рисунке 26 Фурье-ИК-спектры активного угля до и после адсорбции МГ и самого красителя.

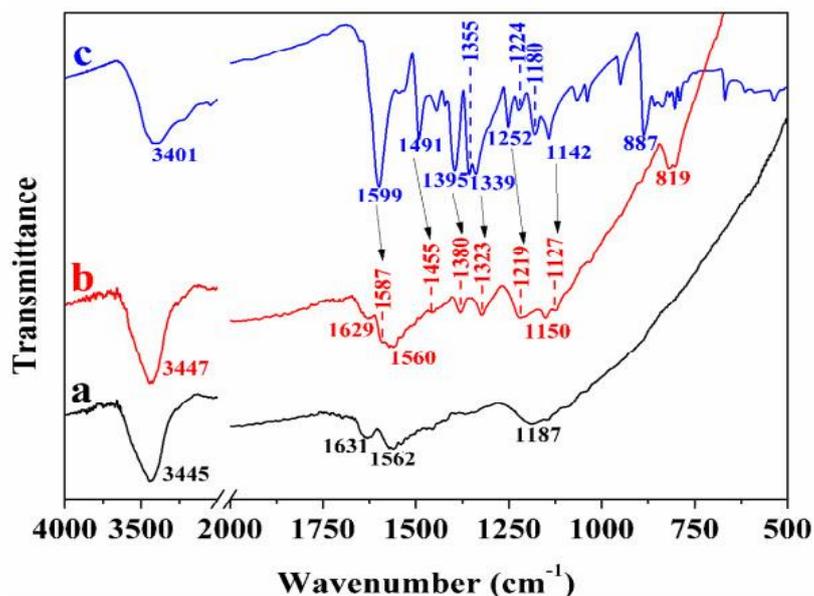


Рисунок 26 - ИК-Фурье спектры АУ до (а) и после (б) адсорбции МГ и самого красителя (с)

Как следует из данных рисунка 26, после адсорбции метиленового голубого активный уголь демонстрирует очевидные сдвиги до  $1587\text{ см}^{-1}$  и  $1380\text{ см}^{-1}$  для связей C=N (и C=C) и C–N в гетероцикле МГ и до  $1455\text{ см}^{-1}$  для  $\text{CH}_2$ -деформационных колебаний в бензольном кольце, которые соответствуют фиксации МГ на поверхность активного угля за счет  $\pi$ - $\pi$ -укладочных взаимодействий между ароматическим скелетом МГ и гексагональным скелетом активного угля, поскольку МГ в идеале является плоской молекулой. В пользу этого указывает появление новой полосы  $819\text{ см}^{-1}$ , что приписывают колебаниям C–H в ароматическом кольце МГ. Кроме того, пики, обусловленные связью C–N, сопряженной с бензольным кольцом, и связью N– $\text{CH}_3$ , деформационными колебаниями  $\text{Ar}-\text{N}$  и валентными колебаниями C=S и C–S, расширены со значительным уменьшением интенсивности и смещены до  $1323$ ,  $1219$ ,  $1150$  и  $1127\text{ см}^{-1}$ , соответственно. Это говорит о том, что как атом азота группы C–N, так и атом серы группы C–S могут служить акцепторами водородных связей. Следовательно, могут образовывать внутримолекулярные водородные связи с атомами водорода гидроксильных групп активного угля, поскольку МГ является своего рода катионным красителем, который может легко адсорбироваться электростатическими силами на отрицательно заряженных поверхностях.

Таким образом, высокие характеристики активного угля в адсорбции МГ обусловлены его высокой удельной поверхностью и большим объемом пор наряду с множественными механизмами адсорбционного взаимодействия, включая заполнение пор, водородные связи,  $\pi$ - $\pi$  и электростатические взаимодействия.

#### **1.4 Выводы**

Выполненный аналитический обзор доступной научно-технической литературы по вопросам обращения с отходами материалов и изделий авиационной техники позволяет заключить, что, во-первых, в ближайшие 20 лет проблема утилизации названных отходов будет лишь усугубляться, так как последние изделия содержат значительно большие количества полимерных композитов, армированных органическим, углеродным и стекловолокном; во-вторых, одним из альтернативных направлений использования названных отходов представляется изыскание возможностей производства на их основе продуктов предпочтительно с высокой добавленной стоимостью. В последние годы, в частности, проведены достаточно многочисленные исследования по переработке отходов пластиков с получением перспективных углеродных материалов в виде нанотрубок, фуллеренов и активных углей с высокими значениями удельной поверхности и объемов сорбирующих пор.

#### **1.5 Задачи исследования**

Последняя позиция сформулированных выводов позволяет определить ключевые задачи предстоящего исследования, как установление перспективных направлений термического воздействия на образцы отходов, представленные ВИАМ, и утилизации продуктов такого воздействия, а также разработка технологических основ производства на базе полученных отходов активных углей с обоснованием сопоставительной эффективности их прикладного использования.

## Глава 2. Объекты и методы исследования

### 2.1. Характеристика объектов исследования

#### 2.1.1 Углепластики и органопластики, как отходы ФГУП «ВИАМ»

Образцы углепластиков и органопластиков, использованные во время исследования (часть их представителей фигурирует на рисунке 27), предоставлены Федеральным государственным унитарным предприятием «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов (ВИАМ)». Они представляют собой очень прочные пластины различной формы с низкими влажностью и зольностью, характеризующиеся преобладанием в составе углерода. Вещественный состав этих материалов представлен в таблице 11.

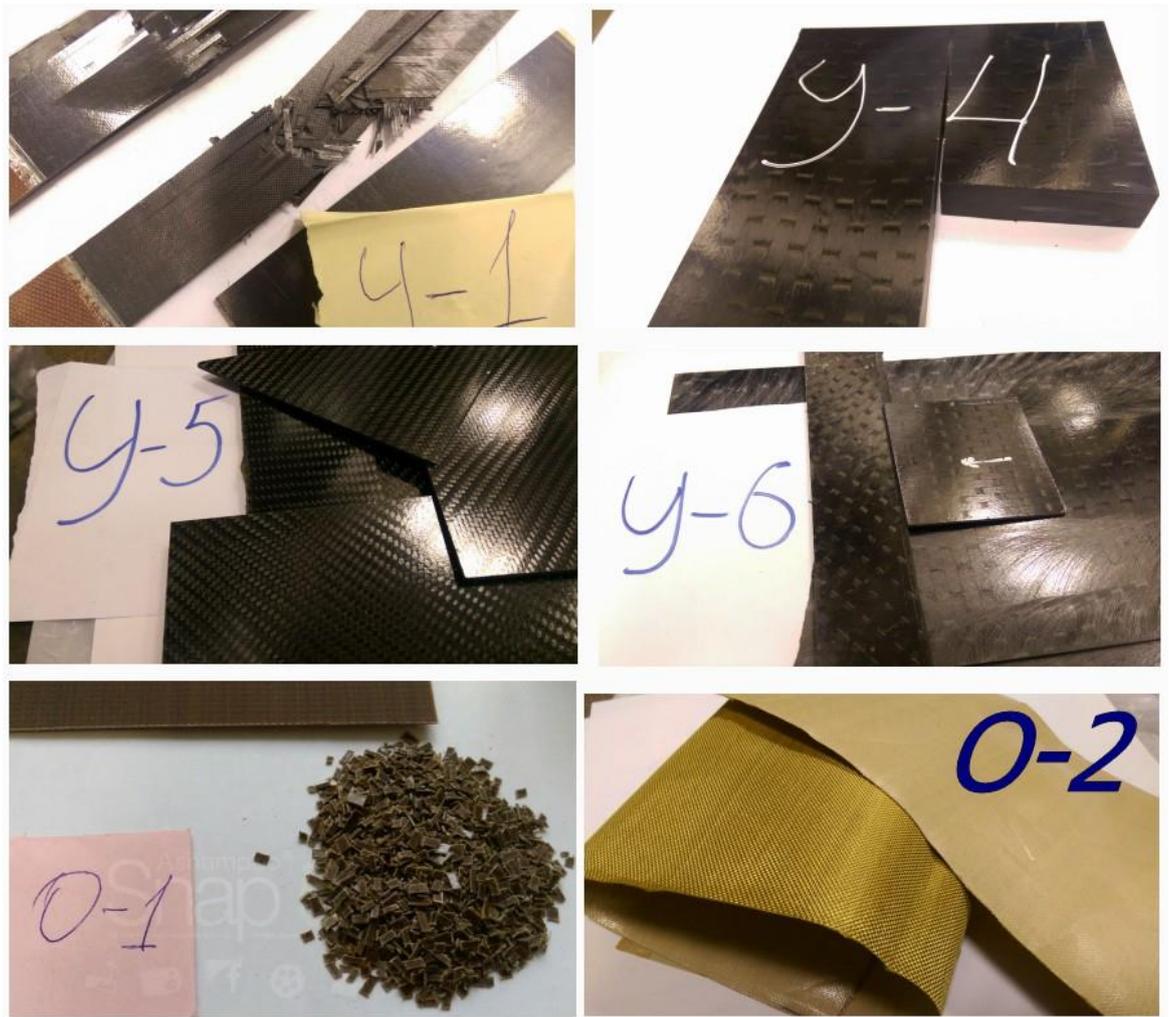


Рисунок 27. Внешний вид образцов

Таблица 11 - Состав образцов угле- и органопластиков

Условное обозначение образца	Основа материала	Тип связующего	Тип ткани
У-1	Углеродные и минеральные волокна	Эпоксидное	Однонаправленная на основе волокна Т-800
У-2		Эпоксивинил-эфирное	Однонаправленная на основе углеродного жгута Panex 35
У-3		Эпоксивинил-эфирное	Плетеная на основе углеродного жгута Panex 35
У-4		Полицианэфирное	Ткань углеродная из жгутов TohoTenax HTS-4512K E23
У-5		Эпоксидное (с полисульфоном)	Ткань углеродная из жгута HTS-40 3К фирмы TohoTenax
У-6		Эпоксидное (с полисульфоном)	Ткань углеродная из жгута HTS-45 12К фирмы TohoTenax
У-7		Эпоксидное (с полисульфоном)	Однонаправленный углеродный наполнитель IMS65 E23 24К
О-1	Органические волокна	Клеевое	Ткань равнопрочная на основе волокна Русар
О-2 препрег		Клеевое	Ткань равнопрочная на основе волокна Русар

Конструкционные углепластики - композиты, армированные полимерными углеродными волокнами.

Конструкционные органопластики представлены двумя разновидностями. Одна из них - органотекстолиты на основе тканей из арамидных волокон СВМ со связующими (первое поколение). Второе поколение - Русар. - различные полимерные связующие улучшенных арамидных волокон, обеспечивающих двойное сокращение водопоглощения (до уровня не более 2 %) [166]. Наряду с этим в России в последние годы разработаны арамидные волокна Русар, Русар-С и Русар-НТ третьего поколения с ещё более модернизированными свойствами.

Конструкционные углепластики и органопластики используют для средненагруженных конструкций - деталей планеров, обшивки сотовых панелей

и др. (рисунок 28) с особыми физико-механическими свойствами волокон, которые охарактеризованы в таблице 12.

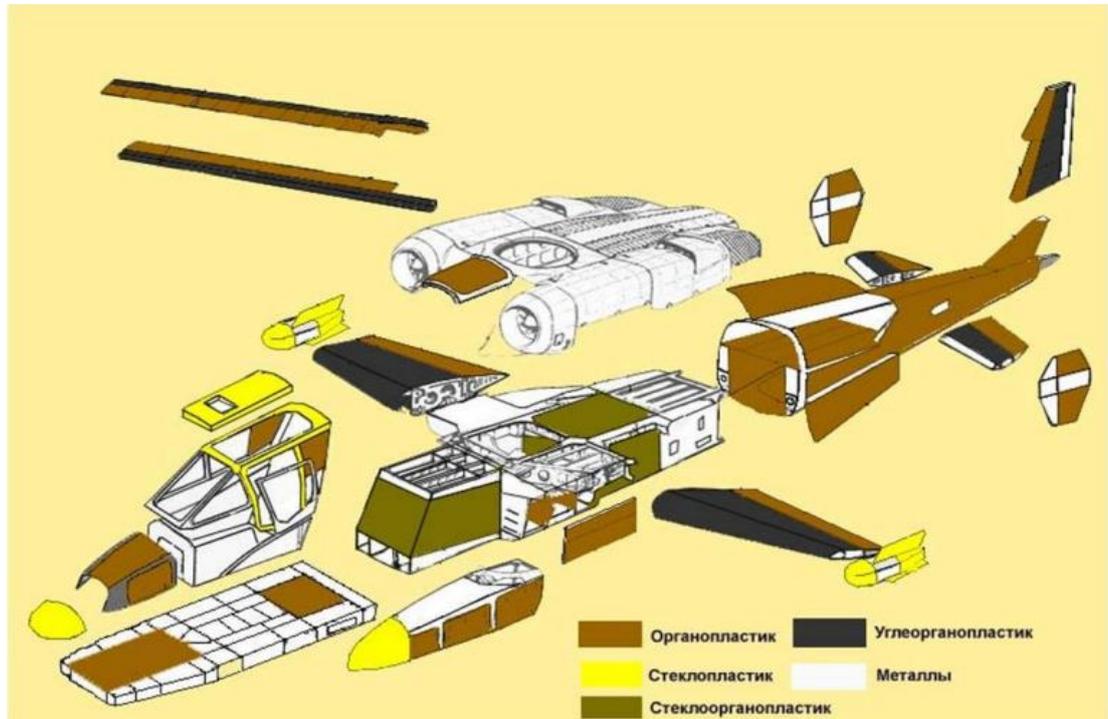


Рисунок 28 - Углепластики, органопластики и места применения их в самолетостроении

Таблица 12 - Основные физико-механические свойства волокон

Свойство	Углеволокно	Органоволокно
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,40 - 1,60	1,35-1,38
Предел выносливости при растяжении на базе 10 <sup>7</sup> циклов, МПа	260-350	230-290
Предел длительной прочности при растяжении на базе 1000 ч, МПа	490-820	480-650
Логарифмический декремент затухания колебаний, отн.ед.	1,7	2,1 (в 1,5 раза выше, чем у стеклопластика)
Сохранение выносливости после эрозионного воздействия глубиной L = 0,3 δ, %	58	86 (в 10 раз выше, чем у стеклопластика)

### 2.1.2 Каменноугольная смола

Каменноугольная смола (коксовая смола, каменноугольный дёготь) - один из продуктов коксования каменных углей. Это вязкая чёрная жидкость с характерным фенольным запахом, плотностью 1120 - 1250 кг/м<sup>3</sup>, выход при

коксовании ~ 3 % от массы угля. Она представляет сложную смесь ароматических, гетероциклических соединений и их производных, выкипающих в широких пределах температур (таблица 13).

Таблица 13 - Состав каменноугольной смолы

Фракция	Выход, % от массы смолы	Пределы кипения, °С	Плотность при 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	Выделяемые вещества
Лёгкая	0,2-0,8	до 170	900-960	Бензол и его гомологи
Фенольная	1,7-2,0	170-210	1000-1010	Фенолы, пиридиновые основания
Нафталиновая	8,0-10,0	210-230	1010-1020	Нафталин, тионафтен
Тяжёлая (поглотительная)	8,0-10,0	230-270	1050-1070	Метилнафталины, аценафтен
Антраценовая	20,0-25,0	270-360 (и до 400)	1080-1130	Антрацен, фенантрен, карбазол и др.
Пек	50,0-65,0	Выше 360	1200-1300	Пирен и др. высококонденсированные ароматические соединения

Состав каменноугольных смол разных заводов однотипен, он мало зависит от состава угля, в большей степени от режима коксования. Из каменноугольных смол выделено более 400 индивидуальных соединений, некоторые из них производят в промышленном масштабе. В работе использована каменноугольная смола АО «Москокс».

## 2.2. Объекты углеадсорбционной обработки

Поглотительные свойства полученных в работе активных углей исследованы при обработке ряда объектов и сопоставлены с таковыми других углеродных адсорбентов.

### 2.2.1 Сточные воды АО «Москокс»

В АО «Москокс» до последнего времени остается актуальной задача глубокой очистки стоков с территории коксохимического производства, состав которых характеризуют данные таблицы 14 [167].

Таблица 14 - Характеристика сточных вод выпуска № 1 Московского коксогазового завода (числитель и знаменатель – данные смежных лет)

№	Показатель	ПДК*, мг/л	Число анализо в	Выше ПДК	Содержание, мг/л		
					среднее	min	max
1	pH	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	0,004/0,0 2	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	прозрач- ность	не < 13	21/24	2/3	18/18	8/3	25/28
9	взвешенны е 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

Как подчеркнуто в работе [168], приведенные в таблице 14 минимальные содержания в стоках нефтепродуктов и фенолов примерно в 4-6 и 4-17 раз соответственно превышают регламентируемые величины; для средних концентраций этих веществ такие превышения составляют 30-40 и 90-150 раз, а для высоких – 100-160 и 290-1700 раз соответственно. Однако даже для максимальных значений по другим позициям таблицы 14 такие превышения не

столь существенны. В этой связи, несмотря на небольшие в целом содержания нефтепродуктов (0,19–7,95 мг/л) и фенолов (0,004–1,693 мг/л), именно их удаление из стоков представляет приоритетную задачу.

Глубокое извлечение загрязняющих органических веществ из водных растворов обеспечивают, как известно, сорбционными методами с использованием активных углей и родственных им по природе углеродных адсорбентов в виде разнообразных коксов, полукоксов и других углеродсодержащих материалов [169]. Активные же угли промышленного производства представляют собой достаточно дорогостоящие продукты, использование которых для извлечения загрязняющих веществ, находящихся в воде в низких концентрациях, в силу закономерностей сорбционного равновесия требует повышенных расходов этих адсорбентов. Это обстоятельство определяет целесообразность оценки рациональности использования полученного в работе активного угля с целью очистки охарактеризованных стоков АО «Москокс».

## **2.2.2 Модельные жидкофазные системы**

Свойства активных углей, полученных при химической активации органопластика, исследованы при решении прикладных задач извлечения из сточных вод ионов тяжелых металлов и фиксации пленочных нефтепродуктов, находящихся на поверхности воды.

### **2.2.2.1. Раствор ацетона**

Способность полученного в работе активного угля к поглощению растворённого ацетона изучена на примере его водного раствора, имитирующего производственные промывные воды.

### **2.2.2.2. Водный раствор фенола**

С аналогичной целью в работе использован водный раствор фенола.

### **2.2.2.3. Водные растворы бензола и толуола**

В качестве объектов углеадсорбционной обработки использованы также водные растворы бензола и толуола.

### 2.2.2.4 Растворы ионов тяжелых металлов

Способность полученных в работе активных углей к поглощению из водных растворов, имитирующих промывные воды гальванических производств, ряда ионов тяжелых металлов (железа, цинка и меди концентрацией 10 мг/дм<sup>3</sup>) изучена с использованием их индивидуальных модельных растворов, имитирующих соответствующие стоки.

### 2.2.2.5 Система «вода – пленка дизельного топлива»

Свойства полученных адсорбентов к фиксации пленочных плавающих нефтепродуктов оценены в работе с использованием водопроводной воды, дизельного топлива и порошков активного угля фракции 0,5-1,0 мм.

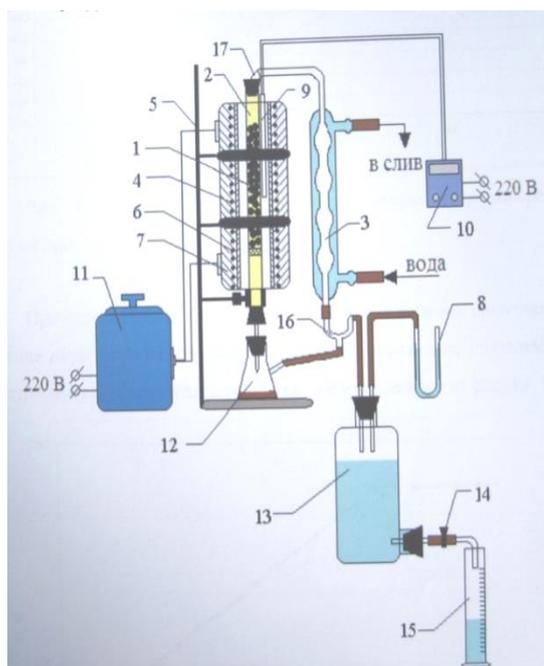
### 2.2.3 Модельные паровоздушные смеси (ПВС) углеводородов

Поглотительная способность полученного в работе активного угля к фиксации содержащихся в воздухе паров углеводородов оценена на примере ПВС н-бутанола с изучением кинетики и равновесия в этих системах.

## 2.3. Экспериментальные установки и методики

### 2.3.1 Установка пиролиза

Схема установки пиролиза сырья представлена на рисунке 29.



**Рисунок 29 - Схема экспериментальной установки для изучения процессов пиролиза сырья:**

1 – сырьевая загрузка; 2 – реактор пиролиза; 3 - водяной холодильник; 4 - электрическая печь; 5 – штатив; 6 – электрообмотка; 7 – теплоизоляция; 8 – манометр; 9 – термопара; 10 – милливольтметр; 11 – ЛАТР; 12 – приемник; 13 – аспиратор; 14 – тубус; 15 – цилиндр для измерения объема газа

При выполнении каждого эксперимента навеску образца отходов органопластика массой 5 г засыпали на опорную сетку в стальной трубчатый реактор, снабженный крышками со штуцерами. Реактор фиксировали в закрепленной на металлическом штативе трубчатой электропечи, снабженной нихромовой обмоткой, питаемой посредством ЛАТР в соответствии с имеющейся калибровкой, и асбестовой теплоизоляцией. Температуру в зоне пиролиза контролировали внутри печи хромель-алюмелевой термопарой, подключенной к потенциометру. Образец нагревали с различной интенсивностью до заданной температуры и выдерживали при ней в течение определенного времени. Пары и газы термического разложения сырья в процессе его пиролиза отводили через штуцер верхней крышки реактора и пластиковый шланг в водяной холодильник, оснащенный в противоположной его части отделителем и приемником конденсата. Приемник соединен посредством пробки со штуцером, пластикового шланга и штуцера нижней крышки реактора с его внутренней полостью. Пиролизные газы после конденсации эвакуировали в заполненную водой бутылку-аспиратор, имеющую резиновую пробку со штуцерами, манометр и тубус с краном, с помощью которого периодически сливали в мерный цилиндр воду, поддерживая равенство уровней рабочей жидкости в обоих коленах манометра с целью предотвращения избыточного давления в системе, оценивая, таким образом, объем неконденсирующихся газов пиролиза.

Установка с ее оборудованием смонтирована в вытяжном шкафу.

Полученный целевой продукт по завершении процесса и остывании реактора извлекали и взвешивали. Исходя из масс навески до ( $m_1$ ) и после ( $m_2$ ) пиролиза, устанавливали выход целевого продукта:  $(m_2 / m_1) \times 100 \%$ .

Измерение объема газов пиролиза и массы конденсата обеспечивало возможность получение информации для ориентировочной оценки материального баланса процесса.

### 2.3.2 Установка химической активации сырья

Процесс химической активации сырья изучен на той же установке (раздел 2.3.1). Отличие состояло в том, что использовалось сырьё, пропитанное активатором.

### 2.3.3 Установка изучения кинетики и равновесия в системе «ПВС – активный уголь»

Сущность конструкции экспериментальной установки для изучения кинетики и равновесия в системе «ПВС – активный уголь» отражает схема рисунка 30.

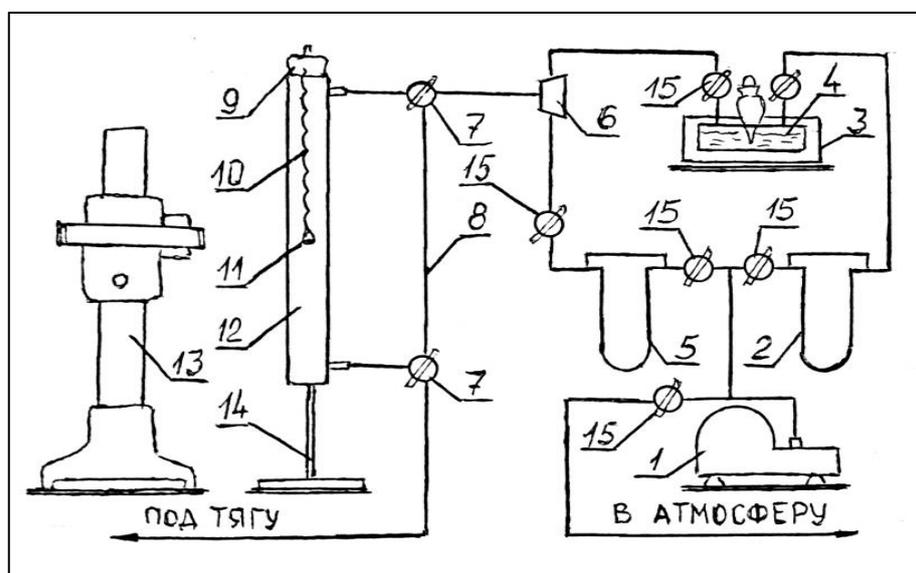


Рисунок 30 - Схема лабораторной установки для изучения кинетики и равновесия адсорбции паров летучих органических растворителей из их смесей с воздухом:

1 – воздушный компрессор; 2, 5 – реометр для установления расхода; 3 – сосуд для термостатирования; 4 – насытитель; 6 – смеситель; 7 – трехходовой кран; 8 – байпасная магистраль; 9 – крышка реактора; 10 – кварцевая спираль; 11 – корзинка с навеской адсорбента; 12 – трубчатый проточный адсорбер; 13 – катетометр; 14 – штатив; 15 – запорный кран

Эксплуатация установки заключалась в том, что воздух из компрессора разделяли на два потока, оцениваемые посредством калиброванных

реометров 2 и 5. Поток реометра 2 насыщали парами бутанола в «гуське» 4, а затем смешивали в заданной пропорции с чистым воздухом из реометра 5 в устройстве 6, создавая таким образом результирующий поток с необходимым значением  $p/p_s$ .

Собственно реактором в установке служит проточный трубчатый адсорбер с одетой на крючок его крышки загнутым концом кварцевой спиральной пружины, являющейся высокочувствительными микровесами. На нижний загнутый конец пружины своим ушком одета корзиночка, выполненная из тонкой латунной проволоки, в которую помещены 2-3 зерна испытуемого адсорбента. Результирующий смешивание поток ПВС единовременным поворотом трехходовых кранов 7 направляли в реактор, фиксируя время начала эксперимента. Насыщение зерен адсорбента парами углеводорода вызывает определенное растяжение кварцевой пружины, которое фиксируют катетометром. Его объектив перед каждым измерением предварительно фокусируют, например, на оконечность крючка нижнего витка пружины. Через заданные временные интервалы поток ПВС поворотом трехходовых кранов направляют по байпасной линии под тягу, одновременно выключая секундомер. Выждав успокоение пружины в реакторе, катетометром фиксируют изменившееся положение оконечности ее крючка. Затем трехходовыми кранами вновь направляют ПВС в реактор, опять включая секундомер. Такие процедуры повторяют до полного насыщения адсорбента, свидетельством чего является прекращение растяжения пружины в двух-трех последних измерениях.

#### **2.3.4 Термографические исследования**

Исследования термического поведения композиционных материалов выполнены на дериватографе Q-1200 фирмы МОМ (Венгрия) при нагревании образцов до 900 °С в течение 100 мин в атмосферах азота и воздуха (чувствительность гальванометров ДТГ и ДТА – 1/10). Прибор обеспечивал возможность одновременного (в течение 100 мин) определения изменения температуры, массы, скорости изменения массы и тепловых превращений

испытуемого образца относительно инертного вещества – прокаленного порошка  $Al_2O_3$ . Целью испытаний, выполненных в воздушной атмосфере, являлась оценка влияния несанкционированного доступа кислорода в реактор.

### **2.3.5 Контакт и разделение фаз при оценке растворимости в воде углеродных материалов и углеадсорбционной обработке сточных вод**

Контакт исследуемых углеродсодержащих материалов в виде порошков с отобранными образцами охарактеризованных выше сточных вод и модельных водных растворов осуществляли путем настаивания с периодическим встряхиванием, перемешивания в течение заданного времени и периодического отбора проб соответствующих суспензий с отделением твердой фазы и анализом жидкой фазы. Условия выполнения этих исследований освещены ниже для соответствующих экспериментов.

## **2.4 Аналитические средства и методики**

Для оценки показателей выполненных определений в работе использован ансамбль различных приемов.

### **2.4.1 Определение содержания влаги**

Влагосодержание исследуемых материалов оценено по стандарту [170].

### **2.4.2 Определение зольности**

Сущность метода заключается в озолении навески образца в муфельной печи, прокаливании зольного остатка до постоянной массы при температуре  $(850 \pm 25)^\circ C$  и взвешивании полученного остатка [170].

### **2.4.3 Методика определения объёмов сорбирующих пор**

Эксикаторный метод используют для определения объёма сорбирующих пор адсорбентов. Навеску образца помещают в заранее взвешенный открытый бюкс, который ставят в эксикатор с налитой на дно жидкостью (вода, бензол и т.п.) на сутки. Затем бюкс, плотно закрывают крышкой, достают из эксикатора и взвешивают, определяя величину поглощения.

#### **2.4.4 Определение суммарного объема пор**

Данные определения выполнены в соответствии со стандартом [171] с использованием дистиллированной воды.

#### **2.4.5 Определение прочности при истирании**

Эксперимент проводят в соответствии со стандартом [172].

#### **2.4.6 Определение прочности при сжатии**

С этой целью в работе использована испытательная машина AGS-X (рисунок 31). Эти универсальные разрывные машины характеризует высокая точность испытаний: величина силы измеряется с точностью  $\pm 1\%$  с разрешением в диапазоне от 1/1 до 1/250 от номинальной силы.



Рисунок 31 - Испытательные машины AUTOGRAPH AGS-X

#### **2.4.7 Определение сорбционной активности по йоду**

Сорбционная активность по молекулярному йоду оценена в соответствии с ГОСТ 6217-74 [173].

#### **2.4.8 Определение сорбционной активности по метиленовому голубому**

Данные определения выполнены в соответствии со стандартом [173].

## 2.4.9 Метод низкотемпературной адсорбции азота

Для оценки пористой структуры исследуемых углеродных материалов общепринятым является метод низкотемпературной адсорбции азота [165]. С этой целью в работе использовано автоматизированное оборудование центра коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева.

### 2.4.10 Метод спектроскопии комбинационного рассеяния (КР)

Колебательная спектроскопия дает ключевую информацию о структуре молекул. Колебательные состояния, исследуемые в КР спектроскопии, являются такими же, что и в ИК спектроскопии. КР и ИК спектроскопия являются по сути комплементарными, взаимно дополняющими методами. Колебания, которые сильно проявляются в ИК спектре, обычно слабо проявляются в КР спектре. Если метод ИК-спектроскопии часто используется для изучения углеводородных материалов, метод КР спектроскопии является более выгодным при изучении поверхности углеродных материалов (в частности, таких как активированный уголь) [174].

С этой целью использован спектрометр комбинационного рассеяния Bruker RFS 100/S (рисунок 32).



Рисунок 32 - Спектрометр комбинационного рассеяния Bruker RFS 100/S

### 2.4.11 Методика анализа фенола

Метод анализа основан на образовании соединений фенола, производных и гомологов с 4 – аминокантипирином (1-фенил-2,3-диметил-4-аминопиразолон) в присутствии гексацианоферрата калия  $[K_3Fe(CN)_6]$  при  $pH=10\pm 0,2$ .

Приборы и реактивы: 8 %-ный водный раствор гексацианоферрата (III) калия, аммиачный буферный раствор с  $pH=10$ , 2 %-ный раствор 4-аминокантипирина, фотоколориметр КФК-3М, кювета 1 см.

С целью выполнения определений в мерные колбы на 100 мл помещают исследуемую пробу, затем добавляют до половины колбы дистиллированную воду, 1 мл буферного раствора, 2 мл раствора 4-аминокантипирина и 2 мл раствора гексацианоферрата калия (III). После каждого добавленного реактива раствор перемешивают, после чего добавляют дистиллированную воду до 100 мл. Одновременно готовят раствор холостого опыта (в него добавляют все указанные реактивы, кроме фенола). Через 15 минут измеряют оптическую плотность каждого раствора по отношению к раствору холостого опыта при  $\lambda=540$  нм. Содержание фенола находят по калибровочному графику, для построения которого готовят рабочие растворы фенола с концентрациями в диапазоне от 0,0 до 5,0 мг/л.

### 2.4.12 Газохроматографическое определение органического углерода (ОУ) в сточной воде

Для контроля эффективности угледсорбционной обработки сточных вод, содержащих сложный и не четко определенный ансамбль загрязняющих веществ, в настоящем исследовании использован метод газохроматографического определения органического углерода, детально охарактеризованный в работах [175 - 176]. Его существо заключается в хроматографическом разделении композиции воздуха и диоксида углерода, получаемой окислением насыщенным раствором персульфата калия органических загрязняющих веществ в пробе сточной воды, и фиксации его результатов на хроматографе, снабженном детектором по теплопроводности с использованием калибровочного графика.

### **Глава 3. Разработка основ технологии рециклинга отходов ПКМ с целью регенерации углеродных волокон и получения активных углей**

#### **3.1 Исследование сырья**

Как отмечено в разделе 2.1.1, образцы отходов углепластиков и органопластиков представляют собой материалы с преобладанием в составе углерода. С привлечением парка оборудования центра коллективного пользования (ЦКП) университета получены спектры состава поверхности углепластиков и органопластиков в их произвольных точках (рисунок 33).

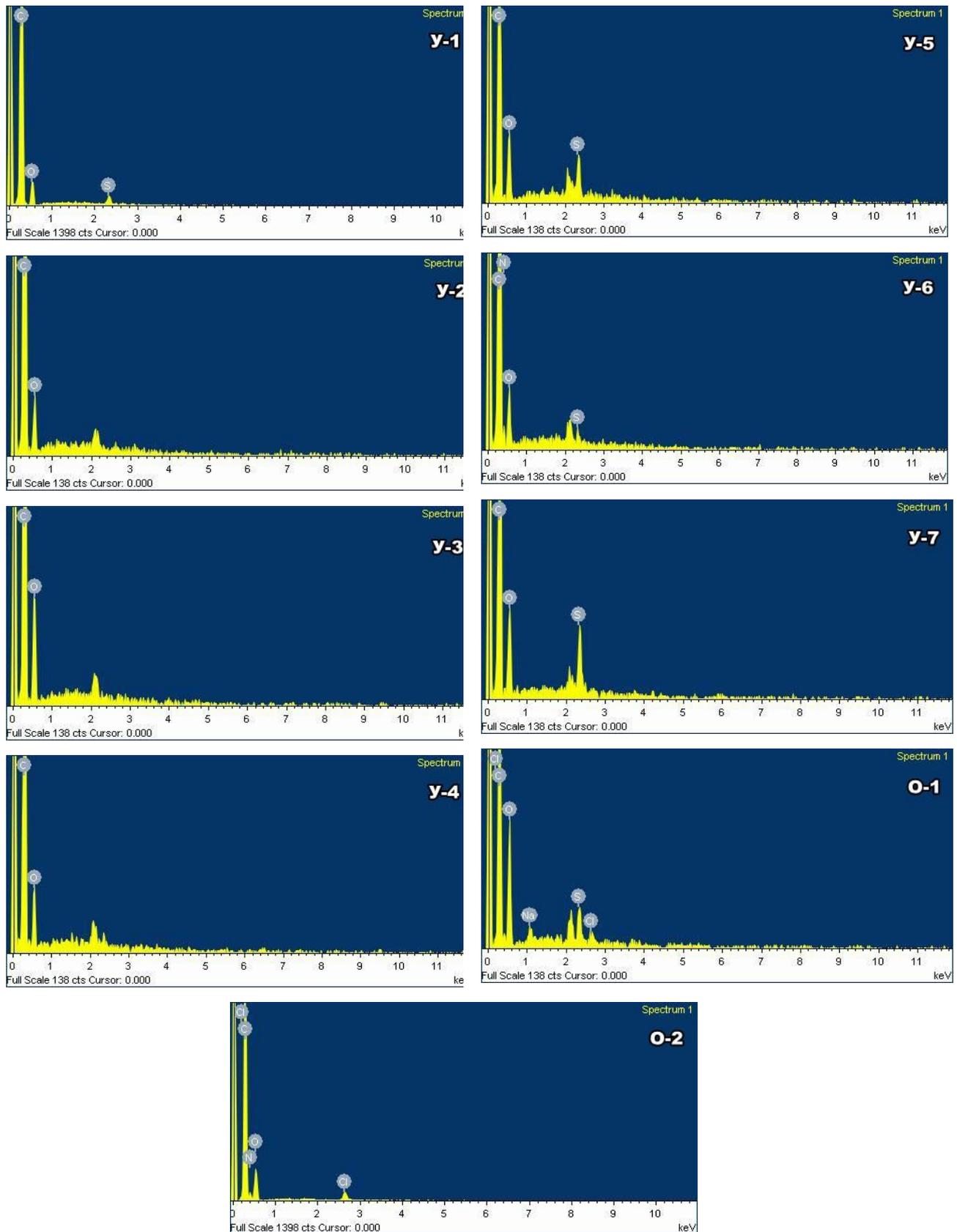


Рисунок 33 - Спектры элементного состава поверхности образцов сыра  
в произвольных ее точках

Элементный состав сырья в этих точках характеризуют данные таблицы 15.

Таблица 15 - Элементный состав углепластиков и органопластиков в произвольных точках их поверхности.

Элементы, %	Углепластики							Органопластики	
	У-1	У-2	У-3	У-4	У-5	У-6	У-7	О-1	О-2
<b>Спектр 1</b>									
С	87,69	89,98	82,95	87,03	83,30	77,84	83,39	74,35	65,89
О	11,46	10,02	17,05	12,97	14,88	9,60	14,35	22,86	19,10
S	0,85				1,82	0,43	2,26	1,81	
N						12,13			13,81
Na								0,47	
Cl								0,51	1,20
<b>Итого</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>
<b>Спектр 2</b>									
С	86,00	90,19	82,57	89,05	81,29	72,56	81,37	73,07	66,57
О	13,29	9,81	17,43	10,95	16,53	11,22	16,69	24,06	18,64
S	0,71				2,18	0,50	1,93	2,23	
N						15,72			13,45
Na								0,44	
Cl								0,19	1,33
<b>Итого</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>
<b>Спектр 3</b>									
С	86,06	87,38	80,28	91,06	86,00	79,70	81,13	75,84	67,44
О	12,77	12,62	19,72	8,94	12,99	10,28	16,59	21,05	23,22
S	1,17				1,01	0,44	2,28	2,34	
N						9,58			8,44
Na								0,32	
Cl								0,44	0,89
<b>Итого</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>
<b>Среднее значение</b>									
С	86,58	89,18	81,93	89,05	83,53	76,70	81,96	74,42	66,63
О	12,51	10,82	18,07	10,95	14,80	10,37	15,88	22,66	20,32
S	0,91				1,67	0,46	2,16	2,13	
N						12,48			11,90
Na								0,41	
Cl								0,38	1,14
<b>Итого</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>

Отсутствие данных о наличии водорода в приведенных спектрах весьма осложняет сопоставление характера распределения основных химических элементов сырья на его поверхности и в объеме.

Результаты лабораторных оценок ряда характеристик образцов угле- и органопластиков представлены в таблице 16.

Таблица 16 - Технические характеристик образцов угле- и органопластиков

Обр-азец	Тип связующего	Тип ткани	Влаж-ность, %	Золь-ность, %	Элементный состав, масс. %		
					С	О	N
У-1	Эпоксидное	Однонаправленная	0,30	0,38	89,90	9,72	-
У-2	Эпоксивинилэфирное	Однонаправленная	0,66	6,5	91,65	8,35	-
У-3	Эпоксивинилэфирное	Плетёная	0,99	0,06	85,79	14,21	-
У-4	Полицианэфирное	Однонаправленная с утком из стекловолокна	0,45	2,2	91,54	8,46	-
У-5	Эпоксидное (с полисульфоном)	Равнопрочная	0,76	0,80	87,67	11,67	-
У-6	Эпоксидное (с полисульфоном)	Однонаправленная с утком из стекловолокна	0,33	1,5	80,42	8,16	11,23
У-7	Эпоксидное (с полисульфоном)	Однонаправленная	0,44	2,2	86,56	12,59	-
О-1	Клеевое	Равнопрочная	1,4	0,13	80,39	18,38	-
О-2 пре-прег	Клеевое	Равнопрочная	1,1	6,5	72,05	16,50	11,04

Представленные в таблице 16 данные свидетельствуют о значительном преобладании в составе испытанных материалов углерода.

Термические исследования образцов названных отходов в виде порошков выполнены на дериватографе Q-1200 фирмы MOM (Венгрия) при равномерном нагревании до 900 °С со скоростью нагрева ~ 9 °С/мин в атмосферах азота и воздуха. Спецификой исследований в воздушной атмосфере является стесненное поступление воздуха в нижние слои находящегося в тигле прибора порошкового вещества вследствие разноплановых диффузионных затруднений. Величины навесок образцов охарактеризованы в таблице 17.

Таблица 17 - Масса и физическая форма образцов для термографических исследований

Вид образца	Условное обозначение образца	Величина навески, мг, в атмосфере	
		азота	воздуха
Порошок разноформенных и разноразмерных образцов толщиной 2–4 мм	У-1	307	257
	У-2	235	359
	У-3	277	286
	У-4	345	422
	У-5	267	433
	У-6	471	378
	У-7	240	246
Порошок аналогичных фрагментов толщиной 1 мм	О-1	457	432
	О-2	85	172

Термическое поведение образцов углепластиков У-1, У-3 и У-5, выбранных в качестве наиболее отличающихся среди вариантов У-1–У-7 составом связующего и волокон, иллюстрируют данные рисунка 34 в виде зависимостей от температуры их масс (кривые ТГ) и тепловых превращений (кривые ДТА).

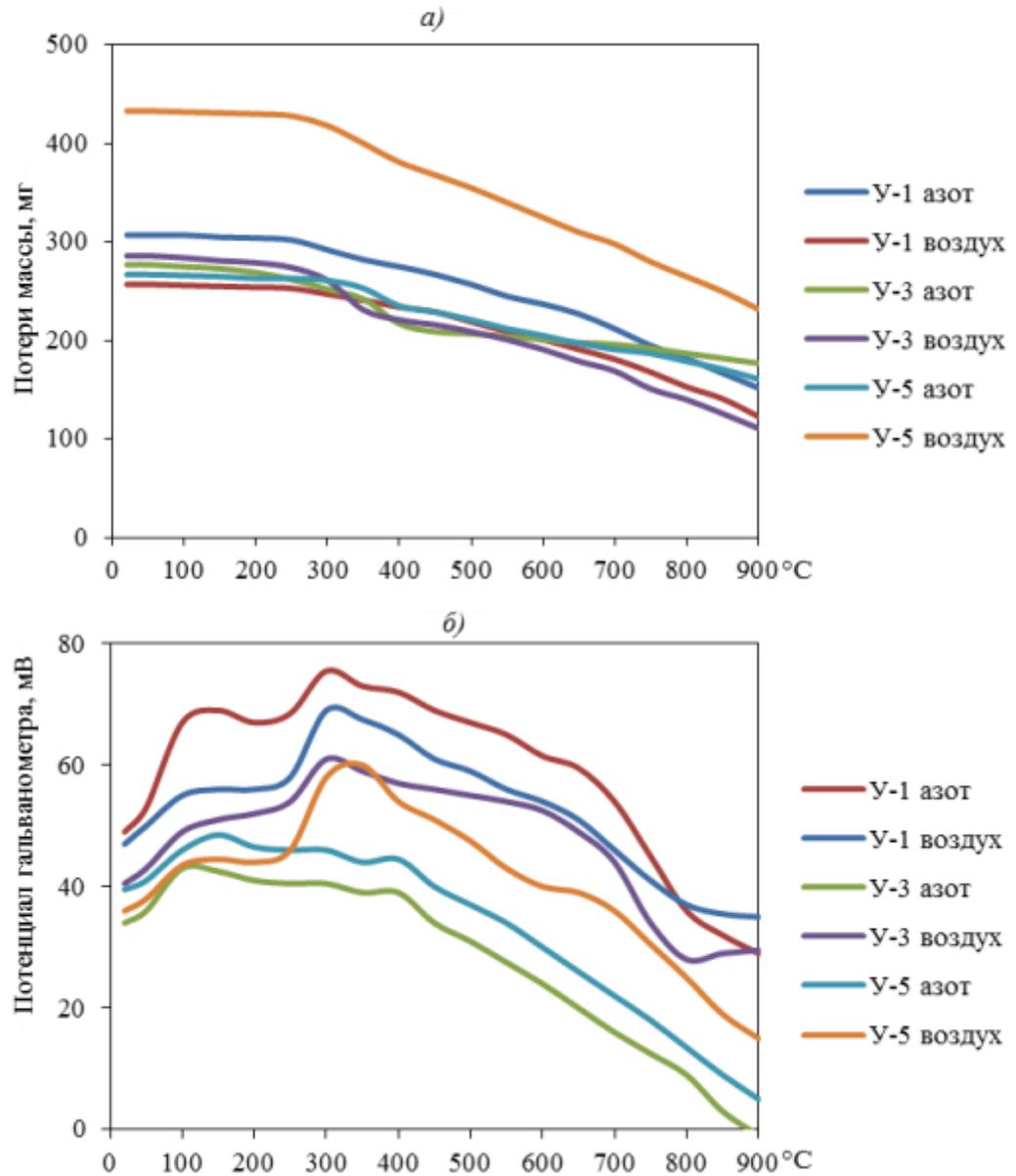


Рисунок 34 - Кривые ТГ (а) и ДТА (б) образцов углепластиков

Количественно более четкую картину сопоставимости массовых превращений испытанных образцов характеризуют данные таблицы 18.

Таблица 18 - Данные термогравиметрического анализа угле- и органопластиков

Условное обозначение образца	Среда	Остаток волокон (мг) / его выход (%) при температуре, °С				Температура максимально интенсивной потери массы*, °С
		300	500	700	900	
У-1	Азот	290/94,5	255/83,1	210/68,4	56/18,2	300
	Воздух	247/96,1	216/84,0	178/69,3	1/0,27	300
У-2	Азот	219/93,2	173/73,6	157/66,8	126/53,6	360
	Воздух	333/93,0	254/70,8	222/61,8	105/29,4	320
У-3	Азот	267/96,4	206/74,4	194/70,0	145/52,2	370
	Воздух	260/90,9	182/63,6	140/49,0	56/19,66	310
У-4	Азот	341/98,8	271/78,6	255/73,9	150/43,4	410
	Воздух	417/99,0	335/79,4	282/66,8	103/24,4	390
У-5	Азот	262/98,1	227/85,0	203/76,0	121/45,3	370
	Воздух	420/97,0	358/82,7	303/70,0	148/34,1	360
У-6	Азот	465/98,7	371/78,8	350/74,3	160/34,0	405
	Воздух	375/99,2	295/78,0	243/64,3	113/30,0	380
У-7	Азот	232/96,7	190/79,2	149/62,1	107/44,4	360
	Воздух	233/95,1	190/77,2	149/55,3	107/3,3	360
О-1	Азот	440/96,3	277/60,6	222/48,6	182/39,9	390–490
	Воздух	417/96,5	292/67,6	212/49,1	70/16,3	360–490
О-2	Азот	81/95,0	70/82,0	50/59,0	22/26,3	500
	Воздух	166/96,5	143/83,1	74/43,0	0/0	500

Общая картина термического разложения углепластиков такова: при нагревании до ~300 °С степень их деструкции не превышает 9 % (по массе), основная потеря массы происходит в интервале температур ~(300–410) °С. Вплоть до температуры ~500 °С не наблюдается заметного влияния среды на ход разложения материалов (кроме образца У-3). Выход остатков пиролиза образцов в азоте при 900 °С сравнительно высок: 18,2–53,6 %, а сохранность отдельных волокон, несмотря на разрушение связующего, свидетельствует об их термостойкости.

Более детальный анализ приведенной информации требует учета доступных сведений о термическом поведении компонентов, входящих в состав характеризующихся композитов – углеродных, стеклянных, арамидных волокон и связующих. Последние в углепластиках представлены различными эпоксидными смолами (раздел 2.1.1).

Авторы работ [177, 178], посвященных теории термо- и термоокислительной деструкции эпоксидных смол, показали, что их термический распад начинается при температуре > 200 °С, является радикально-цепным процессом и носит автокаталитический характер. В результате изучения

продуктов термического распада эпоксидных смол предложен механизм процесса, состоящий из нескольких стадий, включая отрыв концевых групп молекул смолы с образованием радикала, его изомеризацию с выделением таких продуктов, как акролеин и гидроксил, или распад на формальдегид и новый радикал. Кроме отрыва концевых групп имеет место разрыв связей между атомами углерода в алифатических участках цепей эпоксидной смолы. При этом могут образовываться летучие продукты с невысокой молекулярной массой. В твердых продуктах деструкции эпоксидных смол обнаружены термостойкие конденсированные ароматические и другие системы с сопряженными двойными связями. Температура начала окисления материалов на основе эпоксидных смол колеблется в пределах 150–200 °С, температура воспламенения – ниже 400 °С. Основными летучими продуктами горения являются СО и СО<sub>2</sub>, в продуктах сгорания найдены также муравьиная кислота и другие вещества [179].

Известно, что основу углепластиков составляют углеродные волокна, получаемые обработкой синтетических или природных органических волокон при температурах до 3000 °С в инертной среде. Такие волокна имеют исключительно высокую термостойкость: при нагревании до 1600–2000 °С в отсутствие кислорода их механические показатели не изменяются. Следовательно, они химически устойчивы к нагреванию до 900 °С в азоте в условиях термографических испытаний. Однако они окисляются при нагревании в присутствии кислорода: их предельная температура эксплуатации на воздухе составляет ~(300–370) °С.

Исходная информация о термическом поведении образцов использованных органопластиков представлена на рисунке 35, тенденции их количественно описываются данными таблицы 18.

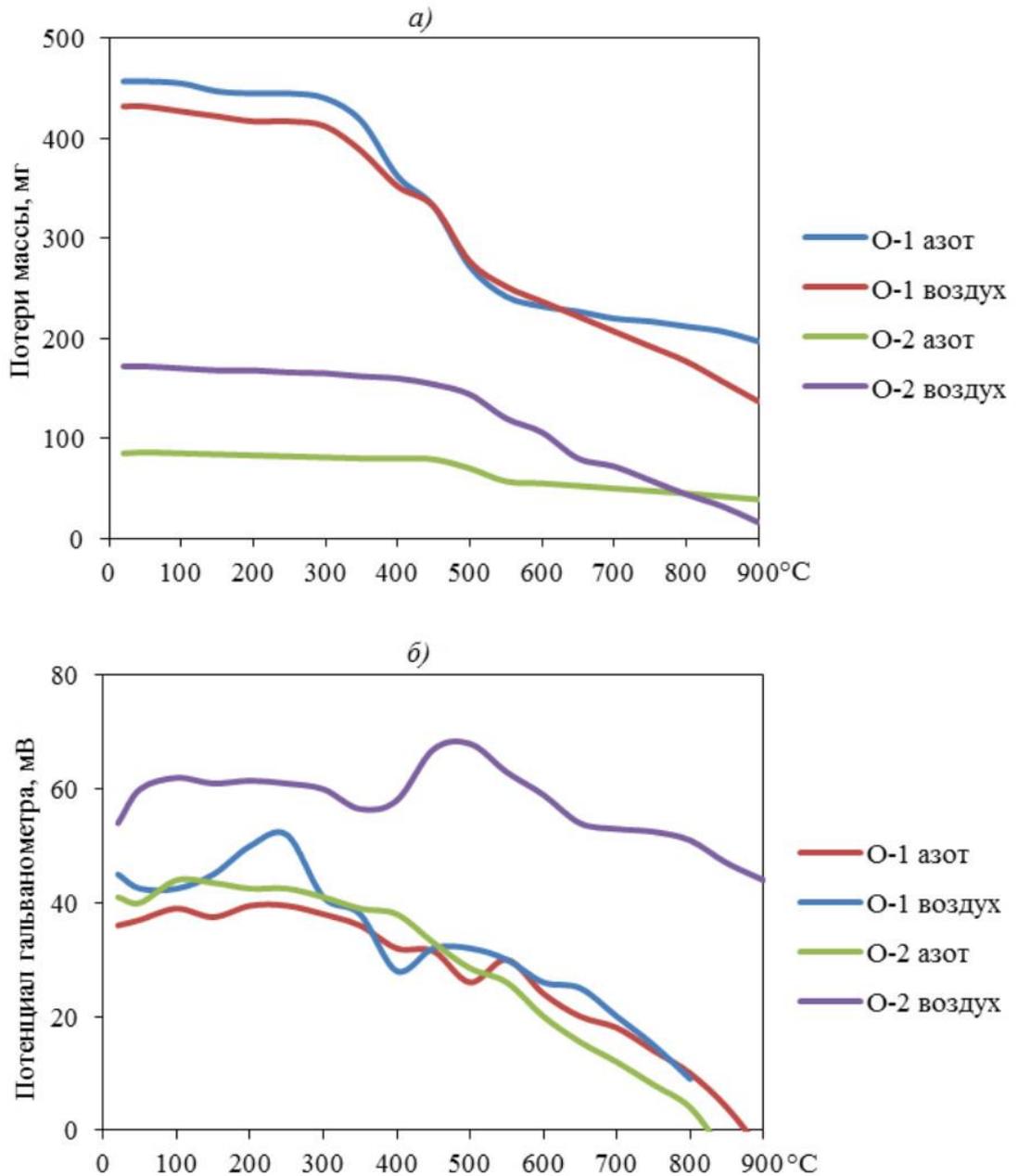


Рисунок 35 - Кривые ТГ (а) и ДТА (б) образцов органопластиков

Образцу органопластика О-1, представляющего собой композит из клеевого связующего и арамидной ткани, свойственен ряд этапов термического разложения (рисунок 35, а). Отличаясь температурой начала разложения ниже  $\sim 100$  °С, этот образец демонстрирует, согласно данным ДТГ, два пика наиболее интенсивной потери массы (при  $\sim 390$  и  $\sim 490$  °С в азоте), связанные, очевидно, с разложением клеевого связующего и арамидной ткани. Эти изменения на кривой ДТА (рисунок 35, б) сопровождаются чередованием слабых тепловых эффектов, разрывом связей N–H, иными структурными перестройками

материала [180]. При окислительной деструкции образца О-1, судя по кривой ТГ, происходят такие же превращения – кривая ДТА имеет подобный первой кривой вид, но с более выраженным экзоэффектом при  $\sim 340$  °С, связанным с окислением продуктов деструкции [181]. Значительный твердый остаток пиролиза при  $\sim 900$  °С (40 %) представлен частично спеченными зауглероженными арамидными волокнами, существенно меньший остаток после прокаливании в атмосфере воздуха – отдельные частицы пыли (золы).

Образец О-2 – препрег органопластика – гибкая арамидная ткань, пропитанная клеевым связующим. Образец начинает терять массу (рисунок 35, а) также при  $\sim 100$  °С, но имеет лишь один выраженный максимум разложения при  $\sim 500$  °С в обеих атмосферах. Дальнейший нагрев в азоте до  $900$  °С приводит к постепенному разложению до остатка с выходом 26 % (зауглероженные волокна сохраняются), на воздухе – к полному сгоранию материала. Разложение в первом случае сопровождается слабым экзоэффектом, во втором на кривой ДТА заметны два выраженных пика: размытый экзоэффект в области  $\sim (90-280$  °С) и четко выраженный эффект при  $\sim 500$  °С.

Обобщение изученных зависимостей позволяет констатировать, что, во-первых, термическое превращение образцов углепластиков (У-1–У-7) в азоте в основном обусловлено разложением эпоксидного связующего (при  $\sim 300-410$  °С), сопровождаемым разрушением физической структуры углеродной ткани, но сохранением ее волокон: выход последних при  $900$  °С зависит от типа и содержания ткани и составляет 18–54 % массы образца; во-вторых, поведение углепластиков при нагреве в воздушной атмосфере до  $\sim 500$  °С схоже с таковым в инертной атмосфере, однако далее сопровождается окислением вплоть до полного сгорания в случае образца У-2; в-третьих, органопластики при нагревании теряют связующее ( $\sim 390$  °С) и образуют вторичные волокна с выходом 26–40 % только в азоте.

Таким образом, пиролиз отходов изученных композитов с целью термической регенерации углеродных и минеральных волокон требует их нагревания до температур не менее  $700$  °С и последующей оценки прежде всего

механических свойств целевых продуктов. Практически целесообразно выявление возможности и эффективности использования регенерированных волокон (либо их фрагментов) при нагревании на воздухе. Изложенная информация позволяет рекомендовать условия термической обработки изученных отходов применительно к необходимому направлению их утилизации.

### **3.2 К обоснованию рациональных условий пиролиза сырья**

Изучение термического поведения охарактеризованных материалов в атмосферах азота и ограниченного доступа воздуха выявило температурные интервалы их интенсивного разложения: 300-410 °С для углепластиков и 360-500 °С для органопластиков, причём атмосфера не оказывает влияния на начальном этапе превращения.

Однако потеря массы, свидетельствующая об изменении в составе и структуре материалов, более выраженная на воздухе, продолжается вплоть до 900 °С. При этом выход твёрдого остатка (по виду отдельных карбонизированных нитей) в инертной атмосфере составлял 18-54 масс. %. Некоторые сведения о термических превращениях компонентов углепластиков (углеродных волокон и эпоксидного связующего) содержатся в исследованиях [182, 183]. Следовательно, пиролиз либо окисление образцов рационально проводить до температуры 900 °С с целью завершения карбонизации и порообразования.

Показатели выхода и пористой структуры карбонизированных продуктов, полученных нагреванием в реакторе в потоке азота с интенсивностью нагревания 10 °С в минуту, отражены в таблице 19 в виде объёмов пор, сорбирующих пары веществ с различным размером молекул:  $H_2O < C_6H_6 < CCl_4$ , а также суммарного объёма пор, определённого по воде, активности по йоду и по красителю метиленовому голубому.

Таблица 19 - Характеристика карбонизатов угле- и органопластиков, полученных при 900 °С в атмосфере азота

Образец		У-1	У-2	У-3	У-4	У-5	У-6	У-7	О-1	О-2
Выход, % от массы образца		72	57,4	71,5	74,3	73,1	75,5	75,5	44	56,5
Объём сорбирующих пор, см <sup>3</sup> /г	по С <sub>6</sub> Н <sub>6</sub>	0,009	0,041	0,033	0,059	0,054	0,032	0,022	0,024	0,023
	по Н <sub>2</sub> О	0,045	0,020	0,008	0,028	0,044	0,027	0,008	0,087	0,065
	по ССl <sub>4</sub>	0,066	0,053	0,003	0,022	0,053	0,031	0,002	0,016	0,028
Суммарная пористость по воде, см <sup>3</sup> /г		0,50	0,33	0,11	0,14	0,26	0,18	0,12	0,31	0,77
Поглощение метиленового голубого, мг/г		15,7	3,6	2,3	2,7	4,1	2,9	2,1	3,3	3,3
Сорбционная активность по йоду, %		9,2	8,7	9,6	10,8	11,1	8,9	8,8	12,1	11,6

Необходимо отметить высокий выход продуктов карбонизации в виде чёрных несвязанных частиц либо волокон в зависимости от начальной структуры материалов. Оценка пористой структуры продуктов показывает неразвитость сорбирующих пор по «молекулярным щупам» на фоне заметного объёма макропор (трещин). Для этих материалов также характерны низкие показатели адсорбции примесей из растворов.

Альтернативная пиролизу аналогичная термообработка ряда образцов (таблицы 20-а, 20-б) на воздухе относится к газовой активации кислородом, требующей более низких температур.

Таблица 20-а - Характеристика карбонизатов углепластиков (воздух)

Образец		У-1			У-3			У-4		
Температура и время обработки		500 °С	700 °С	900 °С	500 °С	700 °С	900 °С	500 °С	700 °С	900 °С
Выход, % от массы образца		75,2	58,3	1,2	61,6	61,1	16,2	72	50	21,9
Объём сорбирующих пор, см <sup>3</sup> /г	по С <sub>6</sub> Н <sub>6</sub> ,	Сохраняется твердость	0,008	Догорает	0,021	0,024	0,047	Сохраняется твердость	0,046	0,051
	по Н <sub>2</sub> О		0,009		0,005	0,004	0,007		0,002	0,026
	по ССl <sub>4</sub>		0,012		0,017	0,030	0,055		0,001	0,051

Таблица 20-б - Характеристика карбонизатов органопластиков (воздух)

Образец		О-1						О-2			
		450°C	450°C 10 мин	500°C	500°C 15 мин	600°C	700°C	900°C	500°C 15 мин	700°C	900°C
Температура и время обработки											
Выход, % от массы образца		75,7	70,9	73,7	35	7,9	3,4	Зола	63,8	24,3	Зола
Объём сорбирующих пор, см <sup>3</sup> /г	по С <sub>6</sub> Н <sub>6</sub> ,	0,014	0,036	0,141	0,075	0,029	0,044		0,048	0,145	
	по Н <sub>2</sub> О	0,044	0,063	0,069	0,096	0,051	0,040		0,100	0,095	
	по ССl <sub>4</sub>	0,007	0,017	0,040	0,060	0,004	0,142		0,070	0,070	

Из полученных данных следует, что активация кислородом углепластиков также не формирует новые поры, за исключением органопластиков. Именно кратковременная обработка при температуре 500 °С образца О-1 и при 700 °С образца О-2 развивает сорбирующие бензол микро- и мезопоры, хотя и на низком уровне. Варьирование температуры и времени окисления не позволяет улучшить этот показатель.

Попытка активации карбонизата О-1 водяным паром с расходом около 3 г на 1 г активата при температуре 900 °С в течение 15 и 30 мин (таблица 21), предпринятая с целью улучшения его показателей, не обеспечивает желаемого результата.

Таблица 21 - Характеристика активатов органопластика О-1

Время активации, мин.		15	30
Выход, %		60,1	31,9
Объём сорбирующих пор, см <sup>3</sup> /г	по С <sub>6</sub> Н <sub>6</sub>	0,112	0,208
	по Н <sub>2</sub> О	0,104	0,144
	по ССl <sub>4</sub>	0,067	0,193

Сравнивая свойства активата с таковыми карбонизата, можно заключить, что лишь при высоком обгаре (68 %) в структуре карбонизата появляются новые микро- и мезопоры. По их объёмам целевой продукт приближается к промышленно выпускаемым активным углям, имея, однако, непрочные частицы.

Итоги оценки продуктов термообработки отходовных угле- и органопластиков приводят к следующим заключениям. Во-первых, обоснованная термографически переработка этих материалов позволяет удалять связующее с получением волокон наполнителей со сравнительно высоким выходом. Механические свойства этих вторичных волокон, определяющие их ценность, нуждаются в оценке. Во-вторых, пиролиз и парогазовая активация углепластиков в вышеуказанных условиях не обеспечивают развитие их пористой структуры и целесообразны лишь для испытанных органопластиков. В-третьих, задача получения качественных углеродных адсорбентов из органопластиков требует привлечения иных методов активации, в частности, с использованием кислот, щелочей либо солей цинка.

### **3.3 Исследование рациональных условий химической активации органопластика О-2 в исходном и гранулированном виде**

Имеющаяся литературная информация свидетельствует, что для отходов органопластиков лучшие результаты обеспечивает химическая активация с гидроксидом калия [144, 153, 184]. Именно этот агент использован в охарактеризованных ниже исследованиях.

#### **3.3.1 Влияние добавки гидроксида калия на адсорбционные свойства активного угля**

##### **Влияние отношения пропитки.**

Образцы отходов органопластика (препрега О-2) массой 5,3 г пропитывали в течение 3 ч в 40 %-ном растворе КОН в разных соотношениях 1:1,00 – 1:1,75, импрегнированные образцы высушивали в муфеле при температуре  $110 \pm 5$  °С до постоянной массы и подвергали пиролизу в трубчатом реакторе, размещённом в электропечи, нагревая со скоростью 10 °С/мин до 650 °С и выдерживая при этой температуре 30 мин. После остывания реактора активный уголь извлекали и промывали дистиллированной водой до pH~8, высушивая затем при  $110 \pm 5$  °С до постоянной массы.

Согласно [184], для аналогичных материалов следует использовать отношение масс сырья и КОН (отношение пропитки), равное 1:(1,5-1,6). Судя по кривым термического разложения изучаемого органопластика в атмосфере азота (раздел 3.2), имеет место лишь один выраженный максимум разложения при ~500 °С. Эти данные обусловили выбор указанных выше параметров химической активации.

Пористую структуру полученных активных углей оценивали по охарактеризованным выше параметрам (таблица 22).

Таблица 22 - Характеристика сырья и активных углей

Показатели		Номер образца				
		1	2	3	4	5
Массовое отношение О-2 к КОН		1:1,07	1:1,25	1:1,42	<b>1:1,59</b>	1:1,75
Выход после активации, % от массы пропитанного образца		77,0	71,4	74,2	<b>74,1</b>	73,0
Выход после промывки, % от начальной массы образца		39,2	45,8	44,7	<b>39,4</b>	37,5
Объём (см <sup>3</sup> /г) сорбирующих пор по парам:	H <sub>2</sub> O	0,346	0,284	0,290	<b>0,428</b>	0,331
	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	0,398	0,294	0,300	<b>0,484</b>	0,359
	CCl <sub>4</sub>	0,320	0,257	0,252	<b>0,363</b>	0,320
Сорбционная активность по метиленовому голубому, мг/г		235	160	120	<b>365</b>	263
Сорбционная активность по йоду, мг/г		1090	1030	1020	<b>1180</b>	1150

Согласно данным таблицы 22, выход отмытого активного угля достигает максимального значения, когда отношение пропитки лежит в пределах ~ 1:1,25 – 1:1,42 и снижается при дальнейшем его увеличении. Наглядное представление изученной зависимости на графике рисунка 36 четко свидетельствует, что с ростом отношения пропитки от 1:1,07 до 1:1,75 объёмы пор и сорбционная активность активного угля сначала снижаются, затем растут до максимума при отношении пропитки 1:1,59, после чего вновь сокращаются, что, вероятно, связано с тем, что активирующий реагент, обеспечивающий образование сорбирующих пор, при его избытке их разрушает.

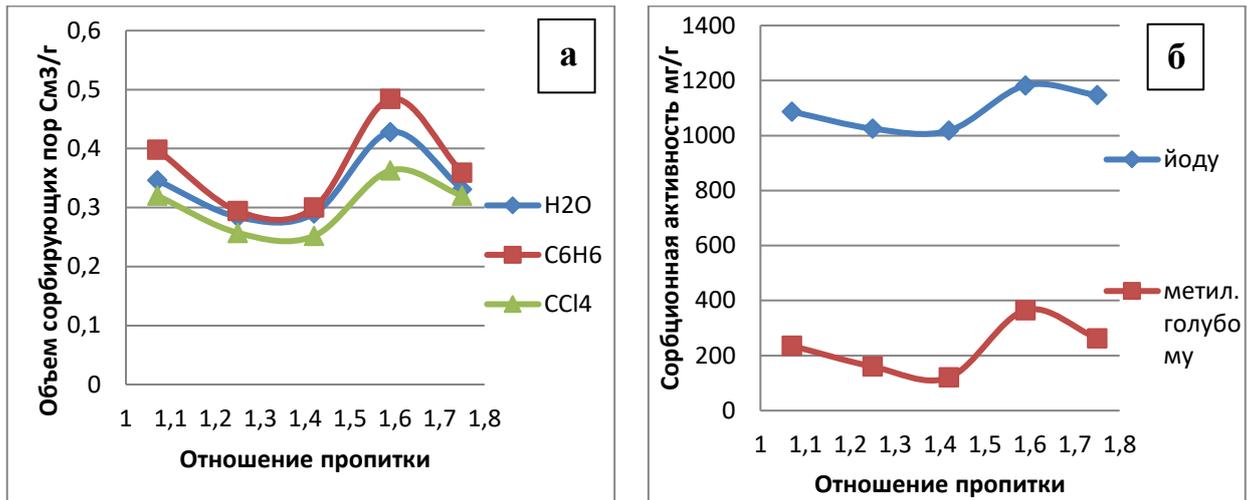


Рисунок 36 - Зависимость объёма сорбирующих пор (а) и сорбционной активности (б) активного угля от отношения пропитки

Как свидетельствуют данные рисунка 36, по показателям качества лучший из полученных активных углей имеет поглотительную способность 365 мг/г по метиленовому голубому и 1180 мг/г по йоду, превосходя как адсорбент на базе органопластика (165 и 620 мг/г соответственно), охарактеризованный в работе [184], так и большинство промышленных активных углей.

#### **Влияние концентрации раствора пропитки.**

Для образца О-2, как видно из охарактеризованных выше данных, следует использовать оптимальное отношение масс сырья и КОН (отношение пропитки), равное 1:(1,5-1,6), которое может быть обеспечено растворами КОН различной концентрации.

С целью установления оптимальной концентрации такого раствора приготовление образцов активных углей осуществляли по следующей процедуре. Фрагменты тканей из органопластика размером до 2 см пропитывали в течение 3 ч раствором КОН концентрацией 20 - 60 %, высушивали в муфеле при  $110 \pm 5$  °С до постоянной массы и подвергали пиролизу в названных выше условиях. Целевой продукт подвергали аналогичной обработке, оценивая его свойства аналогичным способом (таблица 23).

Таблица 23 - Характеристика полученных активных углей

Характеристики		Номер образца				
		1	2	3	4	5
Концентрация раствора КОН, %		30	35	<b>40</b>	45	50
Выход после активации, % от массы сухого пропит. сырья		72,8	76,9	<b>74,2</b>	71,1	44
Выход после промывки, % от массы сухого пропит. сырья		46,5	44,2	<b>41,7</b>	41,6	24,6
Объём (см <sup>3</sup> /г) сорбирующих пор по парам:	H <sub>2</sub> O	0,275	0,336	<b>0,415</b>	0,267	0,192
	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	0,334	0,393	<b>0,422</b>	0,327	0,197
	CCl <sub>4</sub>	0,267	0,298	<b>0,358</b>	0,252	0,165
Сорбционная активность (мг/г) по:	метиленовому голубому	192	258	<b>360</b>	285	114
	йоду	925	935	<b>1020</b>	1015	833

Согласно таблице 23, выход продукта достигает максимального значения при концентрации щёлочи 35-40 %.

Наглядное представление данных таблицы 23 на рисунке 37 указывает, что с ростом отношения концентрации активатора объёмы пор и сорбционная активность активного угля сначала несколько снижаются, затем достигают максимума при концентрации КОН 40 %, после чего вновь сокращаются.

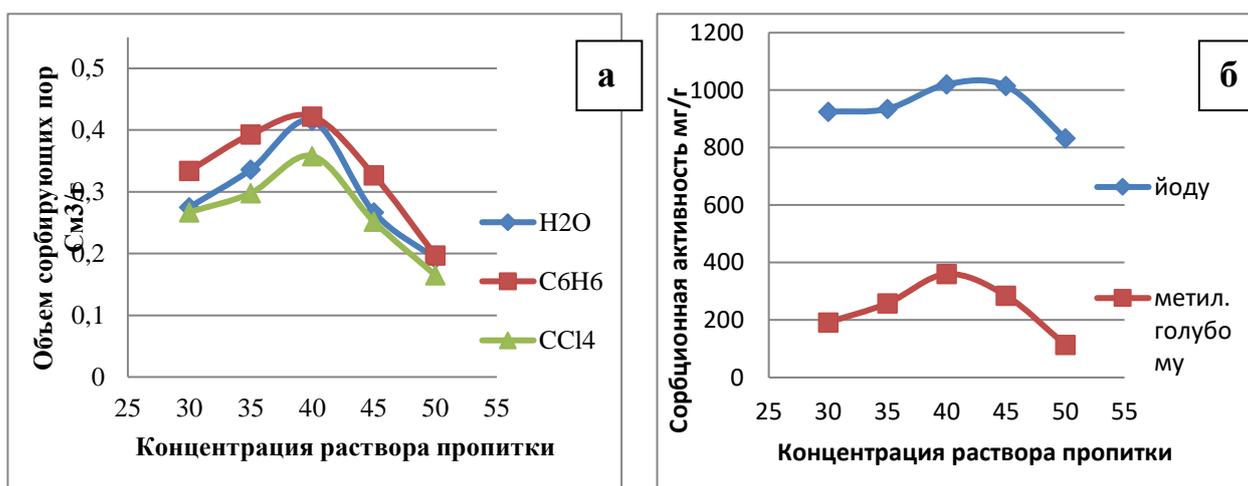


Рисунок 37 - Зависимость объёма сорбирующих пор (а) и сорбционной активности (б) активного угля от концентрации раствора пропитки

Таким образом, для химической активации органопластика с гидроксидом калия оптимальными условиями являются использование раствора КОН

концентрацией 40 % с обеспечением отношения пропитки «масса сырья : масса КОН», составляющего 1 : 1,5.

### 3.3.2 Влияние режима активации на адсорбционные свойства активного угля

Приготовление образцов активных углей осуществляли по следующей процедуре. Фрагменты тканей из органопластика О-2 толщиной до 1 мм и длиной до 2 см пропитывали в течение 3 ч раствором КОН в названных оптимальных условиях, высушивали в муфеле при  $110 \pm 5$  °С до постоянной массы и подвергали пиролизу в трубчатом реакторе, размещённом в электропечи. Целью исследования было определение совместного влияния факторов термообработки сырья: скорости нагрева, конечной температуры и времени выдержки при ней на качество получаемых активных углей. Условия активации (таблица 24) варьировали согласно методу планирования 3-факторного двухуровневого эксперимента. После остывания реактора активный уголь извлекали и промывали дистиллированной водой до pH~8, высушивая затем при  $110 \pm 5$  °С до постоянной массы.

Таблица 24 - Матрица планирования эксперимента по активации отходов органопластика

№ опыта	Скорость нагрева, °С/мин	Конечная температура, °С	Время выдержки, мин	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_1x_2$	$x_2x_3$	$x_1x_3$	$x_1x_2x_3$
0 (центр опыта)	10	650	30	0	0	0	0	0	0	0
1	5	600	15	-1	-1	-1	+1	+1	+1	-1
2	5	600	45	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1
3	5	700	15	-1	+1	-1	-1	-1	+1	+1
4	5	700	45	-1	+1	+1	-1	+1	-1	-1
5	15	600	15	+1	-1	-1	-1	+1	-1	+1

				1						
6	15	600	45	+ 1	-1	+ 1	-1	-1	+1	-1
7	15	700	15	+ 1	+ 1	-1	+1	-1	-1	-1
8	15	700	45	+ 1	+ 1	+ 1	+1	+1	+1	+1

Пористую структуру полученных активных углей оценивали названными выше приёмами (таблица 25). Эти показатели качества (ПК) адсорбентов объединены в общий критерий оптимизации, равный произведению показателей выхода и пористой структуры, кодированных так, что наименьшее их значение соответствует 0, а наибольшее – 1. Соответственно, качество образцов оценивается по шкале  $0 \leq \text{ПК} \leq 1$ .

Таблица 25 - Расчётная матрица эксперимента по активации отходов органопластика (3 параллельных измерения, в таблице даны средние значения)

№ опыта	Выход АУ, %	Объём сорбирующих пор (мг/г) по парам:			Адсорбционная активность (мг/г) по:		ПК
		H <sub>2</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	CCl <sub>4</sub>	йоду	метил. гол.	
0 (центр плана)	1)40 2)39 3)41 ср. 40	1)0,322 2)0,318 3)0,333 ср. 0,324	1)0,354 2)0,356 3)0,359 ср. 0,356	1)0,276 2)0,296 3)0,303 ср. 0,292	1) 1090 2)1100 3)1080 ср. 1090	1)274 2)230 3)225 ср. 243	0,288 0,253 0,277 0,273
1	49	0,164	0,188	0,114	430	0	0
2	48	0,175	0,234	0,146	737	0	0
3	38	0,269	0,310	0,257	960	129	0,077
4	31	0,335	0,394	0,302	1110	236	0,248
5	40	0,152	0,345	0,266	940	0	0
6	<b>50</b>	0,194	0,186	0,045	575	0	0
7	35	0,328	0,379	0,290	1109	232	0,249
8	34	<b>0,395</b>	<b>0,450</b>	<b>0,357</b>	<b>1182</b>	<b>348</b>	0,680

При обработке экспериментальных данных получена математическая модель, адекватно отражающая зависимости показателей качества адсорбентов от вышеперечисленных факторов активации:

$$PK_{расч} = 0,157 + 0,075 x_1 + 0,157 x_2 + 0,075 x_3 + 0,075 x_1x_2 + 0,075 x_2x_3 + 0,033 x_1x_3 + 0,033x_1x_2x_3.$$

Показатели точности эксперимента и полученной модели приведены в таблице 26.

Таблица 26 - Показатели точности эксперимента и модели

Дисперсия воспроизводимости	Относительная погрешность определения ПК, %	Дисперсия адекватности	Критерий адекватности F (норма <3,8)	Погрешность коэффициентов
0,000641	21,4	$2,5 \cdot 10^{-6}$	0,0039	$\pm 0,0206$

Согласно приведенному выше уравнению регрессии максимальному показателю качества активных углей соответствуют: скорость нагрева 15 °С/мин, конечная температура 700 °С и время выдержки 45 мин, причём конечная температура влияет наиболее сильно (её коэффициент в уравнении наибольший). Установлено также совместное действие этих факторов: их одновременное увеличение положительно влияет на качество активного угля.

Таким образом, в области изменения параметров активации установлены лучшие их значения для получения наиболее пористого адсорбента из отходов органопластика. Дальнейшее возможное улучшение его свойств требует постановки эксперимента в окрестности найденных условий. В результате серии практических экспериментов показано, что эти параметры соответствуют скорости нагрева 15 °С/мин, конечной температуре 750 °С и времени выдержки 45 мин.

### 3.3.3 Формование с получением гранулированного активного угля

Полученный в оптимизированных условиях порошковый активный уголь (АУ-О2-Опт) имеет очень хорошие поглощательные свойства. Однако

адсорбенты, полученные в дисперсном виде, ограничены в применении, что предопределяет целесообразность проведения грануляции сырьевой композиции перед её пиролизом.

С этой целью неотмытую от избытка КОН высушенную импрегнированную сырьевую композицию измельчали в порошок фракции менее 0,5 мм и смешивали с каменноугольной смолой в соотношении 78 к 22 по массе при температуре около 80-90 оС, добавляя к смеси 8 % воды [185]. Приготовленную пасту путем шприцевого формования превращали в гранулы диаметром 2,5 и длиной 20-25 мм. Сырые гранулы подсушивали на воздухе в течение суток, после чего подвергали пиролизу, в отличие от порошкового АУ-О2-Опт, со скоростью нагревания 15 °С/мин до 780 °С и выдержкой при этой температуре в течение 1 ч. После остывания реактора активный уголь извлекали и промывали дистиллированной водой до рН~8, высушивая затем при 110±5 °С до постоянной массы. Внешний вид порошкового и гранулированного активных углей сопоставлен на рисунке 38.



Рисунок 38 - Внешний вид порошкового АУ-О2-Опт (а) и гранулированного АУ-О2-Г (б) активных углей

СЭМ-фотографии обоих образцов при увеличении 1000 и 5000 раз (рисунок 39) свидетельствуют о существенном развитии макропор (>250 нм) в гранулированном угле при одновременном развитии более мелких и более однородных мезопор, обусловленном процессом образования кокса из

каменноугольной смолы. Прочность структуры АУ-О2-Г также значительно увеличена с сохранением пористой структуры.

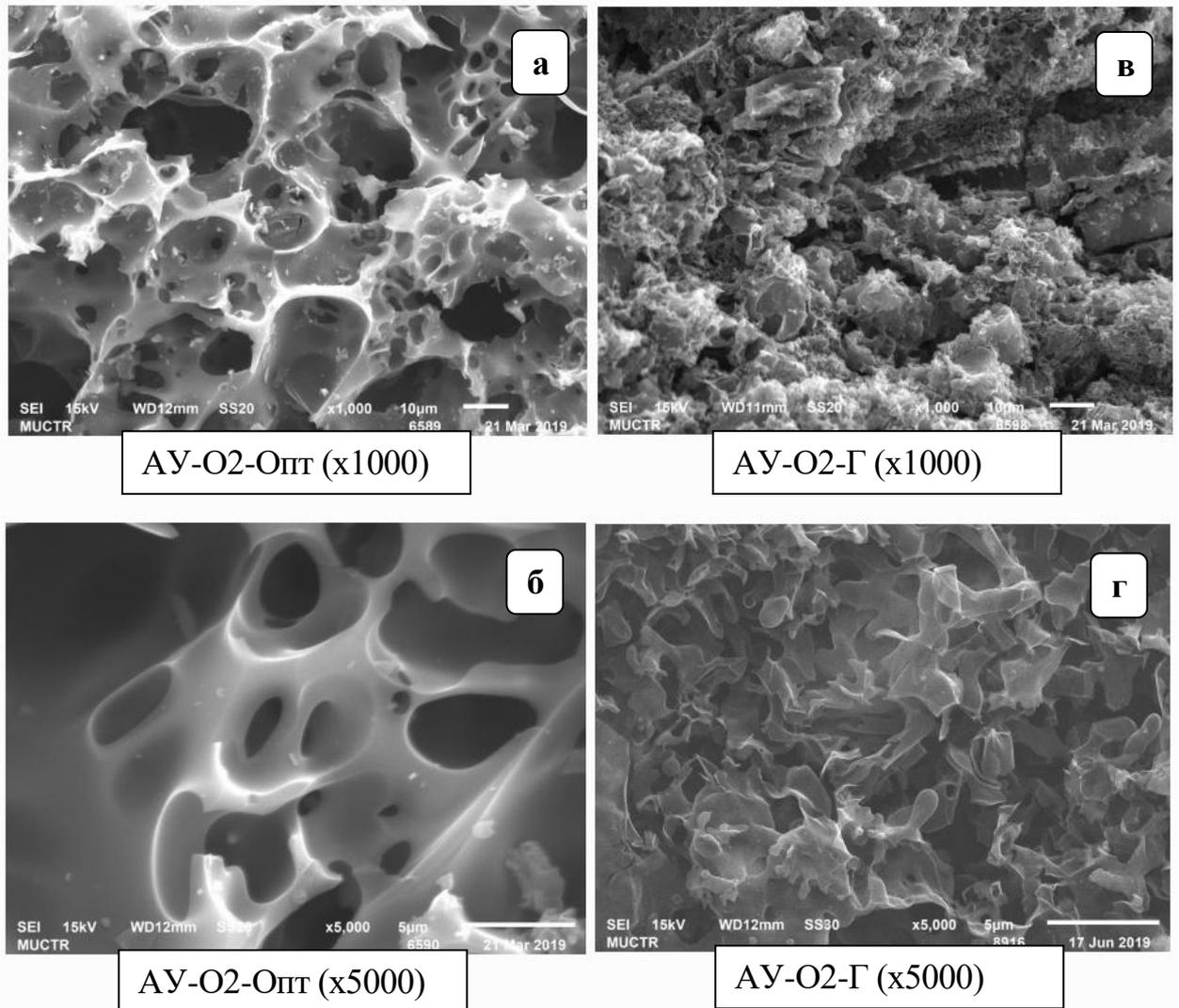


Рисунок 39 - Электронные снимки СЭМ адсорбентов на основе органопластиков, кратность увеличения x1000 и x5000

Изотермы адсорбции и десорбции азота (77 °К) образцами АУ-О2-Опт и АУ-О2-Г представлены на рисунках 40 и 41.

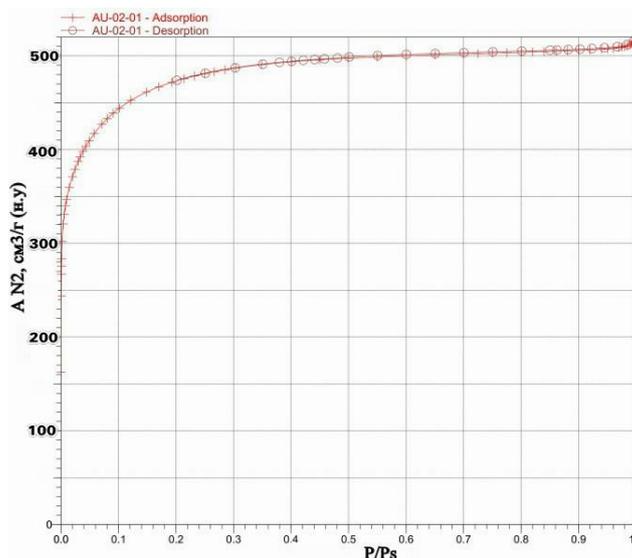


Рисунок 40 - Изотермы адсорбции и десорбции азота при 77 К на АУ-О2-Опт

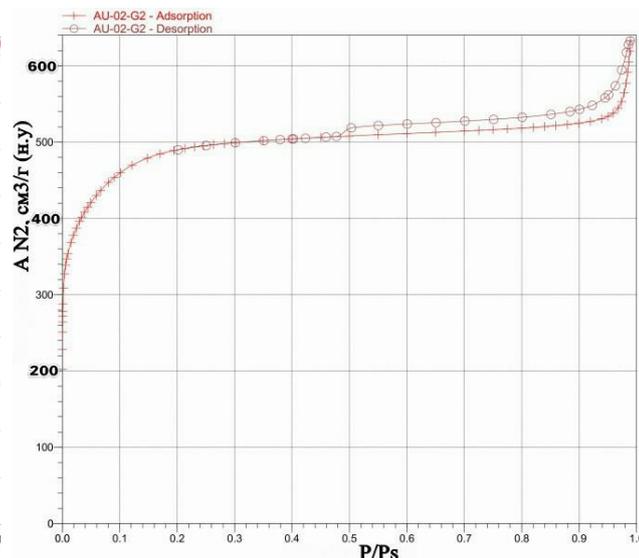


Рисунок 41 - Изотермы адсорбции и десорбции азота при 77 К на АУ-О2-Г

Представленные на рисунках 40 и 41 изотермы согласно классификации Брунауэра-Деминга-Деминга-Теллера могут быть отнесены к I-му структурному типу [186]. Соответственно, предельное количество адсорбата зависит больше от доступного объема микропор, чем от площади внутренней поверхности (происходит объёмное заполнение микропор). На рисунках 40 и 41 видно, что во всем интервале изменения относительного давления основной прирост адсорбционной ёмкости обусловлен заполнением микропор. Различие между гранулированным и порошковым углями следующее: при относительном давлении  $> 0,95$  гранулы поглощают дополнительное количество азота, а ветви адсорбции и десорбции не совпадают. Это свидетельствует о наличии в данном образце некоторого количества мезопор, тогда как в образце порошка присутствуют практически только микропоры [186].

Распределение объема пор по размерам для этих материалов охарактеризовано на рисунках 42 и 43.

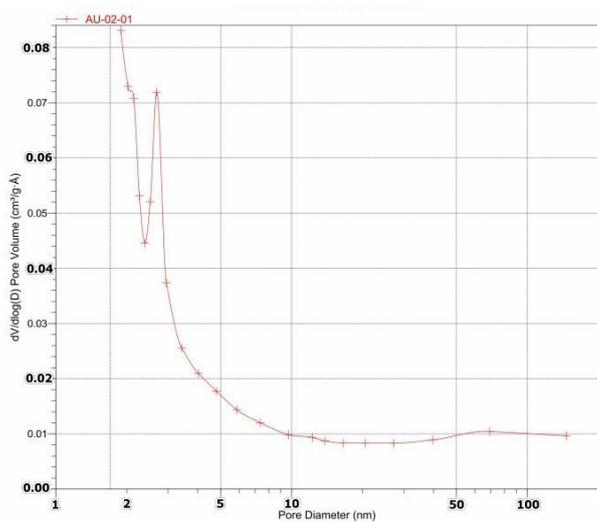


Рисунок 42 - Характер распределения объема пор по размерам для АУ-О2-Опт

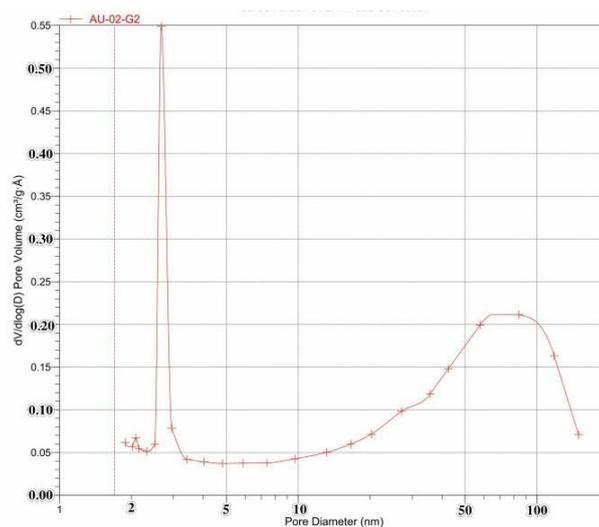


Рисунок 43 - Характер распределения объема пор по размерам для АУ-О2-Г

Как следует из данных рисунков 42 и 43, использование связующего обуславливает определенные изменения в распределении пор по размерам при переходе от порошкового угля к гранулированному. Оно сводится к перемещению максимума для супермикропор в сторону увеличения их размеров и появлению отсутствующих на рисунке 42 мезопор с максимумом распределения в районе 75 нм.

Рассчитанные показатели пористой структуры обоих видов углей представлены в таблицах 27 и 28.

Таблица 27 - Характеристики пористой структуры адсорбентов на основе органопластиков (согласно методам БЭТ, БДХ и ДА)

Показатель	Образец	
	АУ-О2-Опт	АУ-О2-Г
Форма АУ	Порошок	Гранулы
Прочность гранул при истирании, %	менее 38	не менее 56
Суммарный объем пор, см <sup>3</sup> /г	2,8	3,1
Объем сорбирующих пор V <sup>S</sup> (1.7-300 нм), см <sup>3</sup> /г (БДХ)	0,036	0,203
Объем микропор V <sub>ми</sub> , см <sup>3</sup> /г (t-Plot)	0,674	0,714
Средний диаметр пор, нм (БДХ)	4,6	14,3
Удельная поверхность S <sub>уд</sub> , м <sup>2</sup> /г (БЭТ)	2200	2272
Предельный объем микропор W <sub>0</sub> , см <sup>3</sup> /г (ДА)	0,629	0,708
Удельная поверхность микропор S <sub>ми</sub> , м <sup>2</sup> /г (ДА)	1518	1716

Таблица 28 - Показатели пористой структуры адсорбентов на основе органопластиков по экспериментальным данным

Показатель		Образец	
		АУ-О2-Опт	АУ-О2-Г
Форма АУ		Порошок	Гранул
Выход АУ, %		37,5	40
Суммарный объём пор, см <sup>3</sup> /г		2,8	3,1
Объём сорбирующих пор (см <sup>3</sup> /г) по парам	H <sub>2</sub> O	0,395	0,385
	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	0,450	0,618
	CCl <sub>4</sub>	0,357	0,334
Адсорбционная активность (мг/г) по:	йоду	1182	1208
	метил. гол.	348	356

Анализ приведенных показателей пористой структуры указывает на преобладание в адсорбентах микропор (95 и 78 % от суммарного объёма пор для АУ-О2-Опт и АУ-О2-Г соответственно). Добавка смолы и воды при получении гранулированного угля обеспечивает значительное развитие мезопор при близких параметрах микропор. Более точная оценка по методу Дубинина-Астахова выявляет объём микропор, составляющий 0,629 и 0,708 см<sup>3</sup>/г соответственно этих образцов. Удельная поверхность микропор образцов АУ-О2-Опт (1518 м<sup>2</sup>/г) и АУ-О2-Г (1716 м<sup>2</sup>/г) вносит наибольший вклад в их удельную поверхность. Эти показатели значительно превосходят аналогичные активных углей промышленного производства. Например, весьма высококачественный уголь ФАС (объём микропор 0,45 см<sup>3</sup>/г, поверхность микропор 1200-1400 м<sup>2</sup>/г), уголь на каменноугольной основе АГ-3 (объём микропор 0,25 см<sup>3</sup>/г, поверхность микропор 800-1000 м<sup>2</sup>/г) [187] и полученный в работе [184] на базе СВМ активный уголь (суммарный объём пор 0,78 см<sup>3</sup>/г), внося также наибольший вклад в удельную поверхность адсорбентов, существенно уступают углям АУ-О2-Опт и АУ-О2-Г.

Таким образом, изложенная информация позволяет констатировать, что путем охарактеризованной химической активации отходов органопластика могут быть получены гранулированные активные угли весьма высокого качества, по существу единственным недостатком которых является относительно невысокая (на уровне 60 %) прочность при истирании.

### 3.4 Побочные продукты химической активации

Изученные процессы химической активации сырья сопровождается образование побочных продуктов в виде конденсатов и неконденсирующихся (не способных к конденсации при комнатной температуре) газов. Материальный баланс этой операции, реализованной в оптимальных условиях, характеризуют данные таблиц 29 и 30.

Таблица 29 - Материальный баланс операции химической активации при получении активного угля АУ-О2-Опт

Статьи и компоненты:		Масса, г	Доля, % масс.
Приход (компоненты сырья)	Отходы О-2	5,3	38,46
	Активатор (КОН)	8,48	61,54
	<b>Итого:</b>	<b>13,78</b>	<b>100</b>
Расход (продукты)	Сухой активный уголь, отмытый от избытка КОН	1,99	14,44
	Сухой КОН избытка	8,63	62,63
	Конденсат	1,17	8,49
	Неконденсирующиеся газы	1,99	14,44
	<b>Итого:</b>	<b>13,78</b>	<b>100</b>

Таблица 30 – Уточнения к материальному балансу

Продукты операции	Выход, % масс.	
	от сырья (О-2)	от общего прихода (О-2 + КОН)
КОН избытка	-	62,48
Активный уголь	37,5	<b>14,44</b>
Конденсат	22,1	8,5
Неконденсирующиеся газы: в том числе	37,48	<b>14,42</b>
CO <sub>2</sub>	26,05	10,02
CO	7,75	2,98
NH <sub>3</sub>	3,38	1,3
H <sub>2</sub>	0,3	0,12
<b>Итого:</b>	<b>97,08*</b>	<b>99,84*</b>

\*Отсутствие 100 %-ного итога сопряжено с допущениями о составе неконденсирующихся газов при оценке их массы и частичной потерей массы активированным углем за счет его отмывки.

Согласно информации таблиц 29 и 30, получаемый активный уголь вовсе не является основным по массе продуктом характеризуемой операции. Практически идентичен ему массовый выход неконденсирующихся газов, а выход конденсата близок 8,5 %, что указывает на значимость вопросов обращения с этими побочными продуктами.

Состав неконденсирующихся газов процессов активации, реализованных в оптимальных условиях, оценен путем периодического отбора их проб иглой шприца, вкалываемой в соответствующие транспортирующие эти газы шланги с последующим анализом содержимого шприцов на хроматографе «Цвет-500М» (газ-носитель – азот).

### 3.4.1 Газы активации

В неконденсирующихся газах химической активации порошковых композиций с привлечением хроматографии обнаружено наличие таких характерных легколетучих компонентов, как  $H_2$ , CO,  $CO_2$  и  $NH_3$ .

Анализ взаимосвязи температуры обработки композиции химической активации и выхода основных летучих продуктов, реализуемый на основе данных таблицы 31, позволяет заключить, что процесс термодеструкции можно разделить на две стадии.

Таблица 31 - Характеристика компонентов неконденсирующихся газов в процессе химической активации О-2

Температура, °С	№ пика	Вещество	Высота пика, мВ	Концентрация, % объём.	Весовое соотношение/доля компонента, % от массы сырья
400	1	$CO_2$	20	100	0,5
500	1	CO	12	12,6	0,3
	2	$CO_2$	80	84	2
	3	$NH_3$	3,2	3,4	0,08
600	1	CO	18	8,2	0,45

Температура, °С	№ пика	Вещество	Высота пика, мВ	Концентрация, % объём.	Весовое соотношение/доля компонента, % от массы сырья
	2	CO <sub>2</sub>	186	84,5	4,65
	3	NH <sub>3</sub>	16	7,3	0,4
700	1	CO	120	22,4	3
	2	CO <sub>2</sub>	348	65,2	8,7
	3	NH <sub>3</sub>	64	12	1,6
	4	H <sub>2</sub>	2	0,4	0,05
750	1	CO	160	25,40	4
	2	CO <sub>2</sub>	408	64,76	10,2
	3	NH <sub>3</sub>	52	8,25	1,3
	4	H <sub>2</sub>	10	1,59	0,25

Первая из этих стадий характеризуется переходом в газовую фазу адсорбированной воды, воды остатка раствора КОН и, возможно, продуктов начального распада исходного полимера. Вторая стадия, связанная с появлением в газовой фазе других компонентов, имеет своей нижней границей область температур 350 - 400 °С, что находится в хорошем соответствии с данными дериватографического анализа (раздел 3.1, страница 85).

Данные таблицы 31 с целью наглядности интерпретированы в виде графика на рисунке 44.

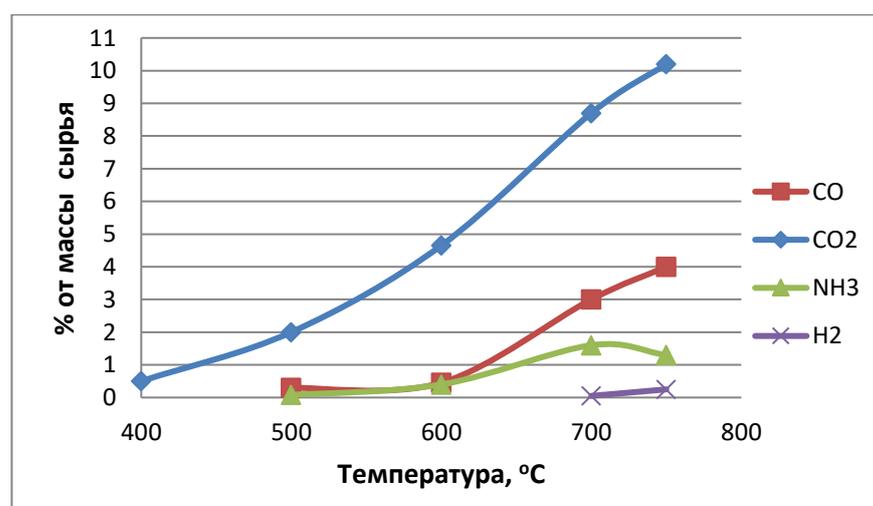


Рисунок 44 - Зависимости выхода обнаруженных компонентов газов пиролиза от температуры процесса

Полученная информация позволяет сделать заключение о низких концентрациях в газах пиролиза их высококалорийных компонентов. Поднесение к таким газам открытого пламени не вызывает их горения, а их выброс в атмосферу после дожигания и использования их энергетического потенциала, вероятно, не будет связан с необходимостью их очистки.

### 3.4.2 Конденсат химической активации

Конденсат, образующийся при пиролизе (химической активации) импрегната, имеет плотность 1,12 кг/дм<sup>3</sup> и темно-вишневый цвет, обладает резким неприятным запахом и некоторой вязкостью. Он не горюч и не образует отдельных слоев при хранении.

Результаты перегонки на песчаной бане конденсата, полученного в указанных выше оптимальных условиях, отражают данные таблицы 32.

Таблица 32 - Характеристика погонов конденсата химической активации

№ погона	Интервал выкипания, °С	Выход, % масс.	Характеристика погона
1	до 100	90,8	Окрашенная жидкость (вода)
2	100-150	9,2	Окрашенная темно-вишневая жидкость, при остывании превращающаяся в смолоподобную (твердую упругую) негорючую темно-вишневую массу с небольшой долей отдельных, окрашенных в тот же цвет кристаллов.

Вопросы практического использования конденсата пиролиза в целом, как и его весьма скромно охарактеризованных выше составляющих, требуют организации и выполнения достаточно трудоемких объемных и детальных исследований, не представляющих значительной ценности в рамках настоящей работы ввиду сравнительно небольшого объема образующегося конденсата и сложности его накопления (около 1 мл было получено по каждом эксперименте).

### 3.5 Аспекты прикладного использования целевых и побочных продуктов

С целью оценки эффективности прикладного использования полученных адсорбентов изучена их поглотительная способность в процессах рекуперации паров углеводородов из смесей с воздухом и очистки ряда водных растворов.

#### 3.5.1 Очистка воздуха от паров углеводородов

Улавливание паров летучих органических растворителей (ЛОР) является важной экологической и экономической задачей, поскольку потери их с выбросными газами весьма велики [188]. Такое улавливание возможно любыми мелкопористыми адсорбентами, однако отмеченная выше уникальность свойств активных углей определяет их наибольшую распространенность в решении таких задач.

Исследования выполнены с использованием паровоздушных смесей н-бутанола (бутанол – легко воспламеняющееся токсичное вещество с  $\text{ПДК}_{\text{р.з.}} = 10 \text{ мг/м}^3$ , широко применяемое во многих производствах), а его результаты сопоставлены с аналогичными для угля марки AP-A, специально предназначенного для адсорбции газов и паров [165]. Процессы адсорбции моделировали в лабораторной установке, охарактеризованной в разделе 2.3.3. Через трубку с внутренним диаметром 3,2 см и навеской активного угля массой  $\sim 0,3 \text{ г}$  пропускали воздух с расходом 14 л/мин и относительным давлением паров н-бутанола  $P/P_s = 0,1-1$  при температуре 20 °С. Таким образом, удельный расход ПВС через стеклянную трубку с пружинными весами составлял  $2,5 \text{ дм}^3/(\text{мин} \cdot \text{см}^2)$ . Варьирование концентрации н-бутанола в потоке обеспечивали изменением расхода воздуха через барботер. Текущую адсорбцию н-бутанола определяли по изменению массы активного угля, вызывающему растяжение калиброванной пружины, которое контролировали визуально посредством катетометра. В таблице 33 охарактеризована кинетика поглощения паров бутанола этим адсорбентом.

Таблица 33 - Кинетика насыщения активных углей AP-A (зерна фракции 2-4 мм) и АУ-О2-Г (ГАУ - гранулы диаметром 2,5 и длиной 10-20 мм) парами н-бутанола из их ПВС при 20 °С

Величины поглощения (мг/г) при различных P/Ps:										
Время, мин.	AP-A при P/Ps:					АУ-О2-Г при P/Ps:				
	0,1	0,3	0,5	0,7	1	0,1	0,3	0,5	0,7	1
<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>	<b>11</b>
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1	6	7	14	16	25	13	20	20	20	25
2	10	25	23	30	49	22	38	42	39	45
3	16	28	32	44	65	32	57	63	55	69
5	24	33	48	63	99	48	84	93	87	111
10	41	54	76	100	128	80	140	155	144	174
15	56	73	98	120	146	115	184	198	188	226
20	68	90	114	139	158	149	223	238	227	266
25	80	105	129	152	169	178	256	277	261	299
30	87	117	141	165	178	206	287	305	292	324
35	97	128	151	174	186	231	310	325	319	345
40	105	140	161	181	193	254	329	346	340	361
45	113	150	168	189	199	270	343	364	359	374
50	119	157	174	194	207	282	356	377	372	385

Величины поглощения (мг/г) при различных P/Ps:										
Время, мин.	AP-A при P/Ps:					AY-O2-Г при P/Ps:				
	0,1	0,3	0,5	0,7	1	0,1	0,3	0,5	0,7	1
60	129	167	186	202	215	292	364	386	383	392
70	142	175	195	208	225	302	371	393	390	396
80	151	180	201	213	233	309	376	394	394	399
90	157	183	205	218	240	317	380	395	396	401
100	163	185	209	221	245	323	383	396	397	401
110	166	186	212	222	245	328	385	396	397	401

В более наглядном виде данные таблицы 33 представлены на рисунке 46.

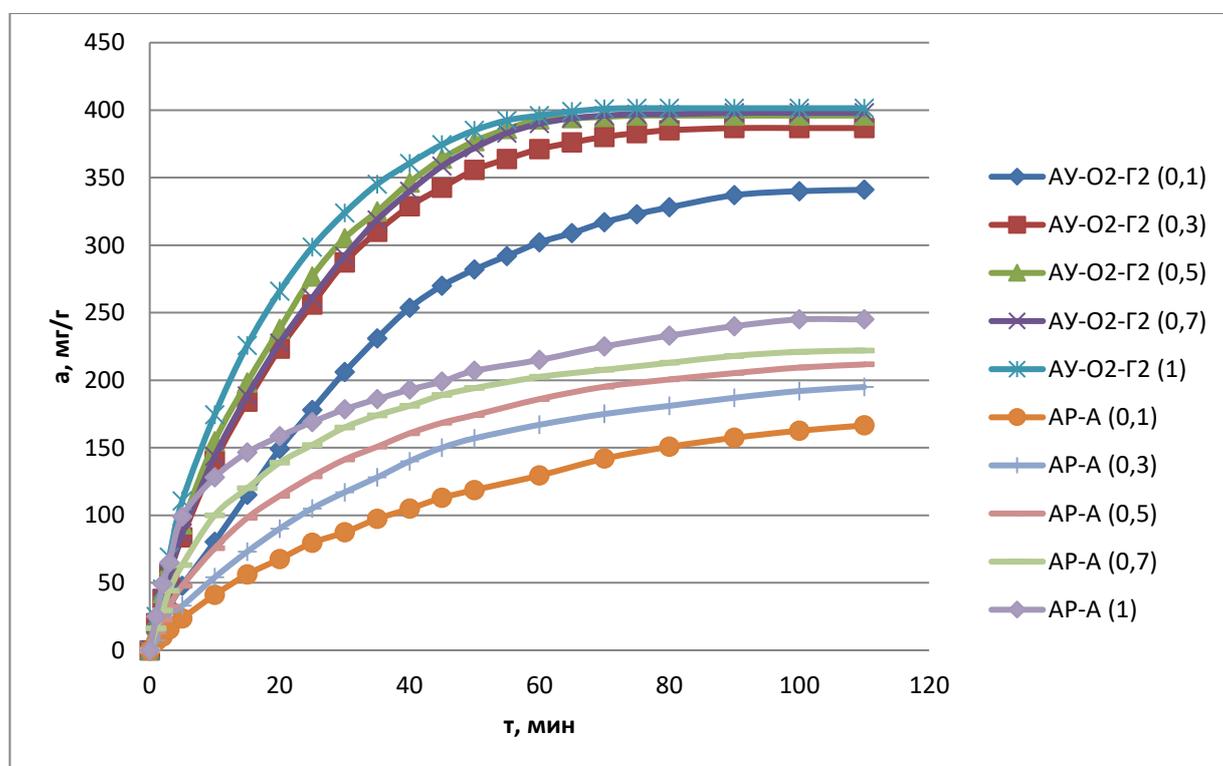


Рисунок 46 - Кинетика адсорбции н-бутанола из его смесей с воздухом при 20 °С при различных величинах P/Ps (указаны в скобках) активными углями AY-O2-Г и AP-A

Как свидетельствуют данные таблицы 33 и рисунка 46, после 60 мин. контакта фаз достигается максимальная ёмкость угля АУ-О2-Г ~ 400 мг/г, тогда как для угля АР-А такая ёмкость составляет лишь 245 мг/г, обеспечиваемая только к 110-й минуте, что свидетельствует о кинетическом превосходстве первого из них.

По результатам предельного насыщения построены изотермы адсорбции, представленные на рисунке 47.

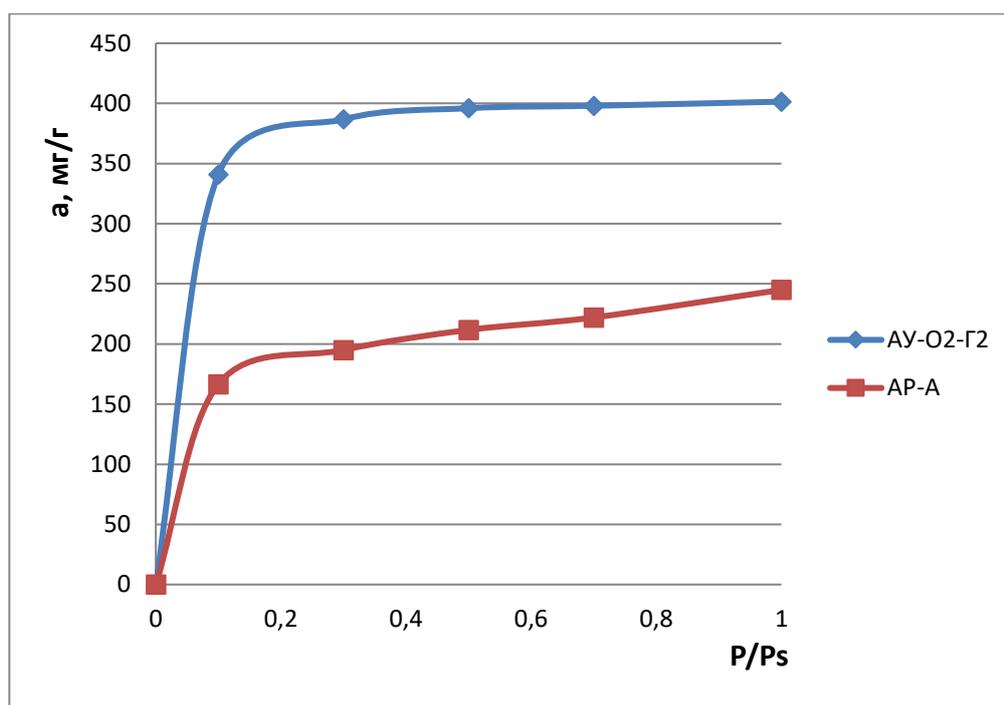


Рисунок 47 - Изотермы адсорбции паров н-бутанола из его смесей с воздухом при 20 °С активными углями АУ-О2-Г и АР-А

Форма изотерм рисунка 47 указывает на принадлежность обоих адсорбентов к I-му структурному типу, характеризующемуся содержанием в основном микропор. Величина же адсорбции углем АУ-О2-Г в два раза выше таковой для угля марки АР-А.

Сопоставление кривых рисунков 46 и 47 убедительно указывает, таким образом, как на кинетические, так и на равновесные преимущества использования активного угля АУ-О2-Г по сравнению с активным углем АР-А в решении задач рекуперационной очистки воздуха от паров ЛОР.

### 3.5.2 Очистка производственных и модельных сточных вод

#### 3.5.2.1 Очистка сточной воды АО «Москокс»

Образец сточной воды выпуска № 1 с территории коксохимического производства АО «Москокс», отобранный на изливе транспортного коллектора 10.04.2019 г, характеризует наличие 115 мг/л взвешенных примесей, величины сухого и прокаленного остатков 688 и 420 мг/л соответственно и показатель органического углерода (СОУ) 84 мг/л. При перемешивании ( $Re_m = 152000$ ) он обработан при 20 °С активным углем на основе органопластика АУ-О2-Опт, в виде зерен фракции 0,25-0,50 мм дозой 0,5 г/л. Результаты этой обработки, контролируемые с использованием хроматографа ЛХМ-8МД (длина колонки 3 м, диаметр 3 мм, адсорбент «РогаракQ»), иллюстрируют данные таблицы 34 и рисунка 48.

Таблица 34 - Кинетика очистки сточной воды АО «Москокс»

№ измерения	Время контакта фаз, мин.	СОУ, мг/л	Степень очистки, %
1	0	84,35	0
2	1	43,27	48,70
3	5	20,55	75,64
<b>4</b>	<b>10</b>	<b>13,16</b>	<b>84,40</b>
5	20	21,72	74,25
6	30	33,65	60,11

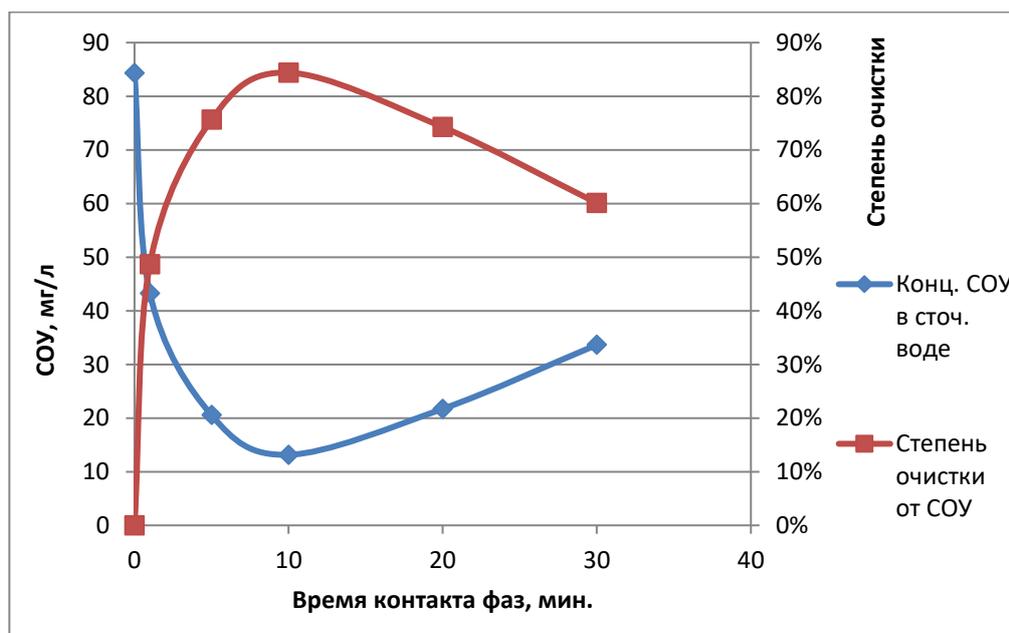


Рисунок 48 - Кинетика очистки сточной воды АО «Москокс»

Охарактеризованные данные таблицы 34 и рисунка 48 свидетельствуют о необходимости ограничения длительности обработки стока при перемешивании примерно 10-ю минутами, так как большая продолжительность обуславливает возрастание содержания в воде ОУ. Это обстоятельство, отмеченное в ряде публикаций, посвященных углеадсорбционной обработке многокомпонентных стоков, связывают с явлением вытеснительной (конкурентной) адсорбции, развивающимся в течение обычно небольшого времени контакта фаз при перемешивании [189, 190].

### 3.5.2.2 Удаление пленки дизельного топлива с поверхности воды

Полученный активный уголь АУ-О2-Опт в виде зёрен фракции 0,5 - 1 мм был испытан в процессе фиксации находящейся на поверхности воды плёнки окрашенного дизельного топлива (ДТ) в следующих условиях: толщина плёнки 0,07 мм (расход ДТ 0,5 мл на 50 мл воды в чашке Петри внутренним диаметром 90 мм), время контакта от 5 до 60 мин. Результаты 5-минутного взаимодействия представлены на рисунке 49.

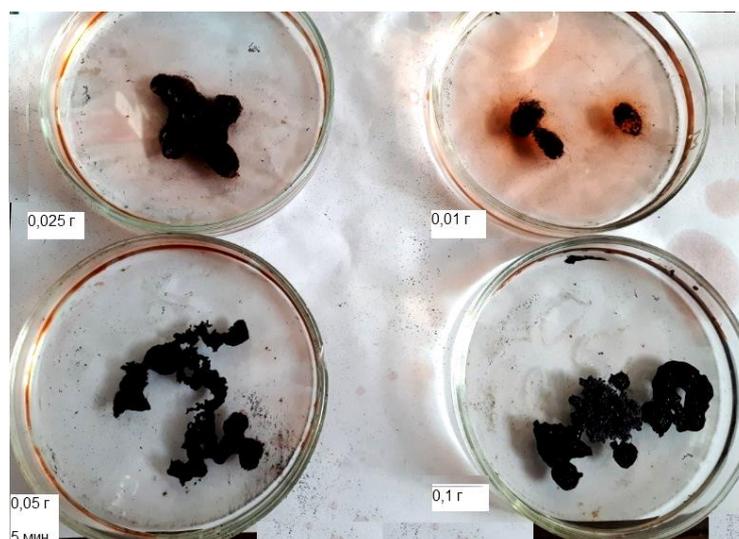


Рисунок 49 - Результаты связывания пленки дизельного топлива различными дозами активного угля АУ-О2-Опт при длительности контакта фаз 5 минут

Из приведенных данных очевидно, что при любой дозе угля связывание плёнки топлива протекает интенсивно уже в течение первых 5 мин контакта фаз с образованием не тонущих агрегатов. Следует отметить, что при выдержке до 60 мин картина не меняется, а эффективность фиксации зависит от дозы адсорбента, как это очевидно из данных таблицы 35 и рисунка 50.

Таблица 35 - Показатели эффективности фиксации дизельного топлива активным углём АУ-О2-Опт

Доза угля, г/50 мл	$C_n$ , мл/50 мл	$C_k$ , мл/50 мл	Способность фиксации ДТ, мл/г	Степень фиксации, %
0,01	0,5	0,405	9,5	15
0,025		0,232	10,72	53,6
0,05		0,048	9,04	90,4
0,1		0,011	4,89	97,8

$$d_{\text{ДТ}} = 832 \text{ кг/м}^3$$

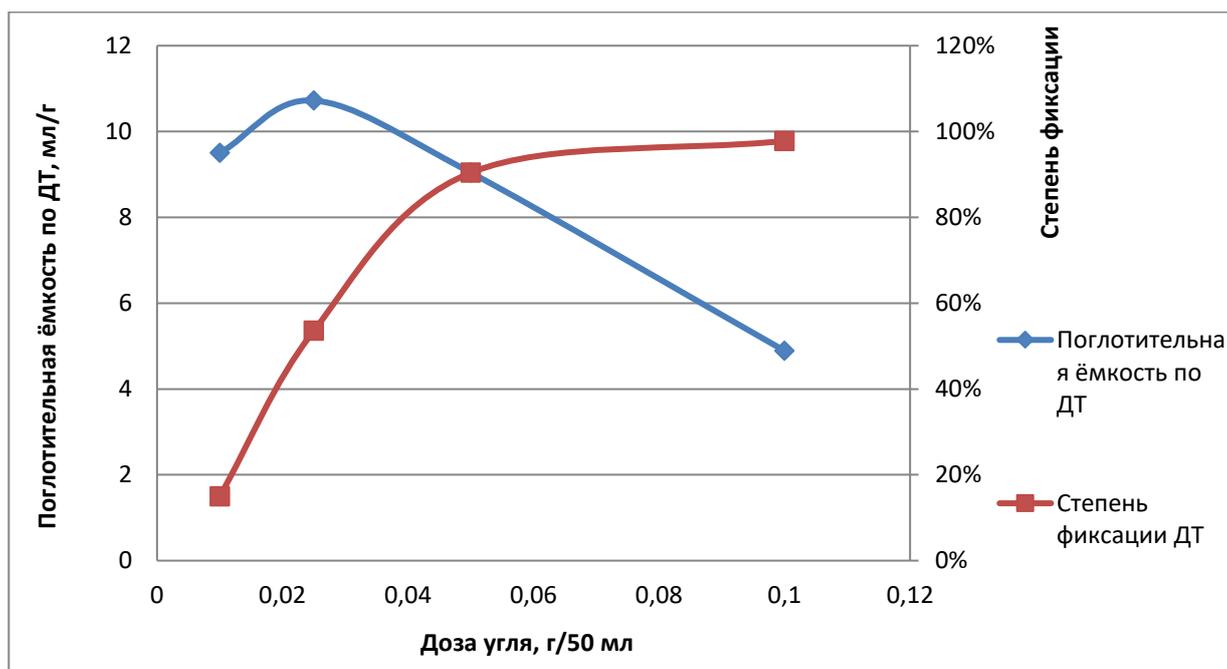


Рисунок 50 – Эффективность фиксации дизельного топлива различными дозами активного угля АУ-О2-Опт

Исходя из представленных выше данных, можно сделать вывод, что активный уголь АУ-О2-Опт является быстро действующим и достаточно эффективным поглотителем плёночного топлива. При дозе 0,1 г на 50 мл обеспечивается наиболее высокая фиксация плёнки ДТ с практически полным её связыванием (97,8 %), однако доза 0,05 г на 50 мл может представляться в определенных условиях более оптимальной, так как меньшей массой адсорбента обеспечивает достаточно эффективное связывание ДТ (степень фиксации 90,4 %).

Таким образом, полученные на основе изученных отходов адсорбенты могут в виде порошков применяться для очистки поверхности водоёмов от разливов нефтепродуктов, конкурируя с промышленными активными углями и другими средствами их фиксации, ёмкость которых по дизельному топливу в аналогичных описанным условиях оценивается величиной 3-8,6 мл/г [191].

### 3.5.2.3 Очистка воды от ацетона

Практика углеадсорбционной очистки сточных вод от растворенных органических загрязняющих веществ свидетельствует, что в большинстве

случаев эффективность их извлечения определяют адсорбционная активность, крупность зерен (частиц) адсорбента, величина его дозы и длительность контакта со стоком в условиях интенсивного перемешивания фаз. Оценка способности активного угля, полученного в работе, к извлечению из сточных вод примеси ацетона выполнена в работе на примере её модельного раствора в воде.

Ацетон является многотоннажным продуктом органического синтеза и находит применение в различных отраслях народного хозяйства. Ежегодно в окружающую среду по различным причинам попадает около двадцати миллионов тонн этого продукта [192]. Содержание ацетона в поверхностных водах нормируется. Для водных объектов рыбохозяйственного назначения предельно допустимая концентрация (ПДК) ацетона составляет  $0,05 \text{ мг/дм}^3$ , для объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования -  $2,2 \text{ мг/дм}^3$  [192].

Проблема глубокой очистки сточных вод, содержащих ацетон, а также различные другие примеси, очень сложна. На самом деле не существует эффективного универсального способа достижения гигиенических стандартов для всех существующих соединений. Одним из наиболее эффективных способов глубокой очистки сточных вод от органических соединений является сорбционный метод. При этом среди многих методов контроля степени очистки (фотометрические, гравиметрические, титриметрические, ИК-спектрометрические, потенциометрические, нефелометрические и другие [193]) метод газовой хроматографии является общепризнанным способом анализа летучих органических компонентов и следовых примесей водной среды, так как позволяет определить даже малые количества органических составляющих в испытуемых пробах [194].

В работе выполнен эксперимент, позволяющий установить степень очистки модельного раствора от ацетона активным углем марки АУ-О2-Опт. С этой целью приготовлен водный раствора ацетона, содержащий 0,1 мл этого вещества в 100 мл дистиллированной воды (концентрацией  $784 \text{ мг/л}$ ), в

который вводили уголь фракции 0,5 - 1 мм в дозе 0,5 г/л и перемешивали магнитной мешалкой в течение 150 мин, обеспечивая  $Re_M = 152000$ . Периодически отбирали пробы реакционной суспензии, разделяя фазы на стеклянном фильтре Шотта, и в жидкой фазе определяли содержание органического углерода (COУ) в испытуемой пробе газохроматографическим методом, охарактеризованным в разделе 2.4.12, пользуясь уравнением калибровочного графика:

$$y = 1,9979x - 15,609$$

$$R^2 = 0,9976,$$

где  $y$  - высота пика  $CO_2$ ;  $x$  -  $C_{Oy}$  (мг/л), а степень очистки  $\alpha$  рассчитывали по формуле:

$$\alpha = \frac{(C_{Oy \text{ исх}} - C_{Oy \text{ очис}}) \cdot 100\%}{C_{Oy \text{ исх}}}$$

Результаты выполненных газохроматографических анализов иллюстрируют данные рисунка 51.

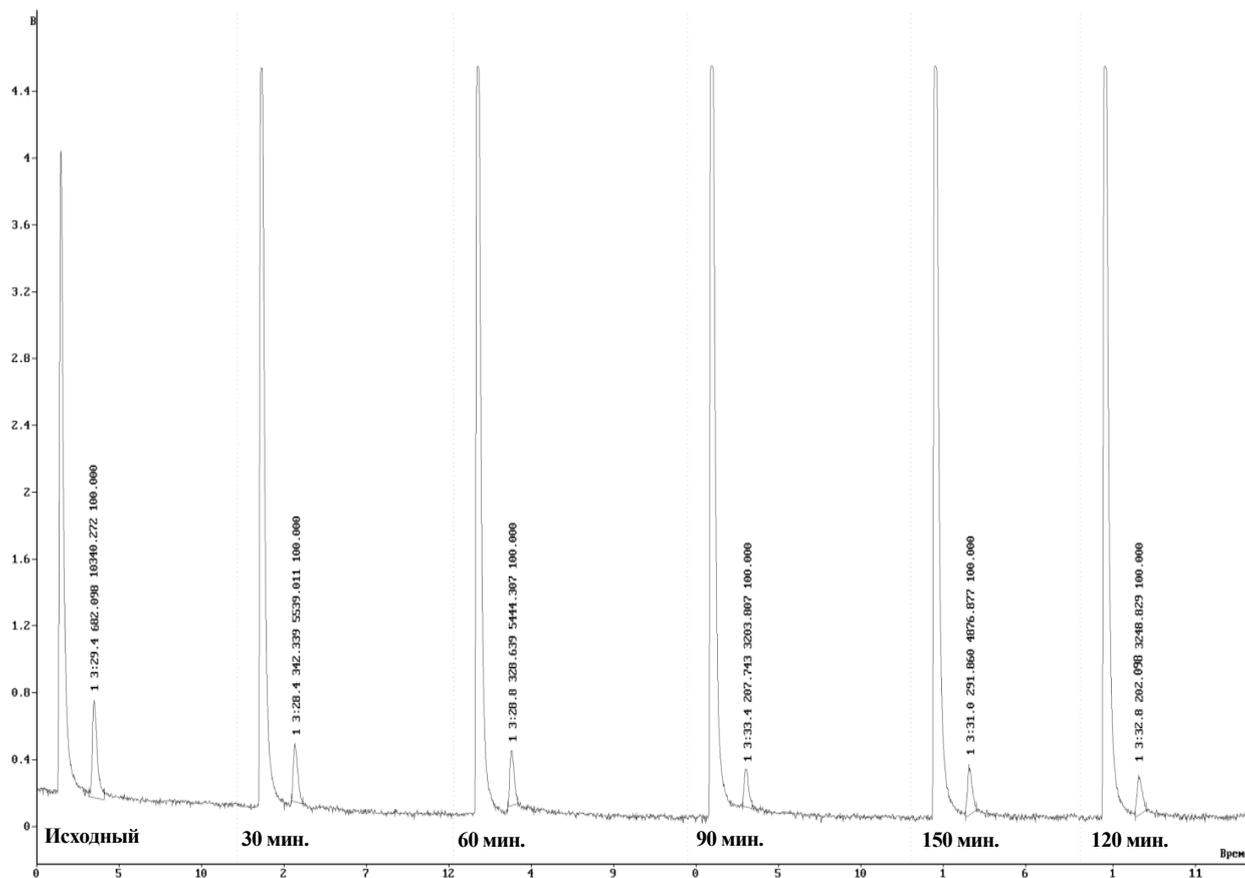


Рисунок 51 - Хроматограммы выполненных определений:

левая хроматограмма – раствор без угля, остальные хроматограммы – результаты параллельных определений при времени контакта фаз 30-150 мин

Показатели эффективности излечения ацетона приведены в таблице 36 и графически интерпретированы на рисунке 52.

Таблица 36 - Показатели эффективности удаления ацетона из его водного раствора

Время, мин.	Компонент	Время удерживания, мин : с	С <sub>0у</sub> , мг/л	Конц. ацетона в растворе, мг/л	Степень очистки, %
0	СО <sub>2</sub>	3:29,4	349,2	784	0
30		3:28,4	179,2	402,3	48,68
60		3:28,8	127,8	286,9	63,41
90		3:31,0	112,4	252,4	67,83
120		3:33,4	102,8	230,8	70,55
150		3:32,8	96,5	216,7	72,39

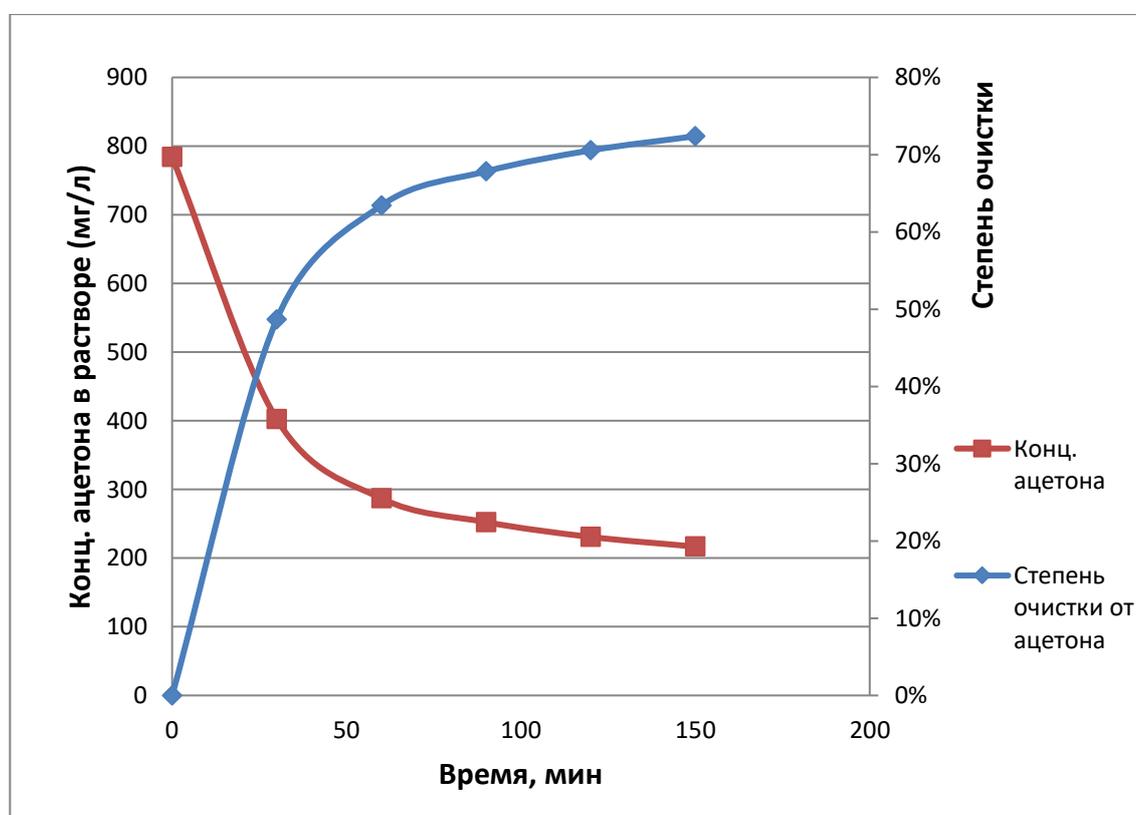


Рисунок 52 - Кинетика адсорбции ацетона активным углем АУ-О2-Опт при 20 °С

Как видно из графика рисунка 52, степень очистки резко увеличивается с ростом времени контакта фаз, обеспечивая за 2,5 часа практически четырёхкратное сокращение его изначально высокой концентрации (784 мг/л), что может свидетельствовать об эффективности использования активного угля АУ-О2-Опт для обеспечения санитарных нормативов, требующего, однако, экспериментальной проверки.

#### 3.5.2.4 Адсорбция фенола из растворов

Фенолы являются одним из наиболее распространенных загрязняющих веществ, поступающих в поверхностные воды со стоками предприятий. Фенолами называют вещества, имеющие в своей молекуле бензольное кольцо, содержащее одну или более гидроксильных групп. Фенол ядовит, вызывает нарушение функций нервной системы. Пыль, пары и растворы фенола раздражают слизистые оболочки глаз, дыхательных путей, кожу. ПДК фенола (ГН 2.1.5.1315-03) - 0,001 мг/л для суммы летучих фенолов, придающих воде характерный хлорфенольный запах при её хлорировании. Такая величина ПДК относится к водным объектам хозяйственно-питьевого водопользования, при условии применения хлора для обеззараживания воды в процессе ее очистки на водопроводных сооружениях или при определении условий сброса сточных вод, подвергающихся обеззараживанию хлором. В иных случаях допускается содержание суммы летучих фенолов в воде водных объектов в концентрациях 0,1 мг/л. Адсорбция фенольных соединений из водных растворов активированным углем является одним из наиболее исследованных и распространенных на практике приёмов их очистки [165, 185, 187].

Для обеспечения анализа построен градуировочный график зависимости оптической плотности водного раствора от содержания фенола. С этой целью приготовлены рабочие растворы фенола с концентрациями в диапазоне от 0,0 до 5,0 мг/л. Уравнение калибровочного графика:

$$y = 0,166x + 0,0129; \quad R^2 = 0,997,$$

где  $y$  - оптическая плотность ( $D$ );  $x$  - концентрация (мг/л).

Адсорбционные исследования проведены методом ограниченного объема при постоянном перемешивании в следующих условиях: 100 мл раствора фенола с концентрации 50 мг/л контактировали с дозой активного угля АУ-О2-Опт 1 г/л при температуре 20 °С и рН ~ 7. Навеску сорбента помещали в раствор и перемешивали магнитной мешалкой, обеспечивая  $Re_m = 152000$ , в течение 60 мин. Через заданные промежутки времени отбирали пробы, отделяя сорбент фильтрацией, и анализировали растворы на содержание фенола. Концентрацию фенола в растворах определяли колориметрическим методом (при  $\lambda=490$  нм) по реакции с 4-аминоантипирином в присутствии гексацианоферрата калия  $[K_3Fe(CN)_6]$  при  $pH=10\pm 0,2$  в соответствии с ПНД Ф 14.1:2.105-97.

Степень очистки от фенола (%), вычисляли по формуле:

$$\alpha = \frac{(C_H - C_K) * 100}{C_H} (\%)$$

Полученные результаты охарактеризованы в таблице 37 и на рисунке 53.

Таблица 37 - Показатели эффективности очистки от фенола

Время, мин	Доза АУ, г/л	Концентрация фенола в растворе, мг/л	Степень очистки от фенола, %
0	1	50	0
5		8,85	82,30
10		3,28	93,44
20		1,32	97,36
30		0,51	98,98
40		0	100
60		0	100

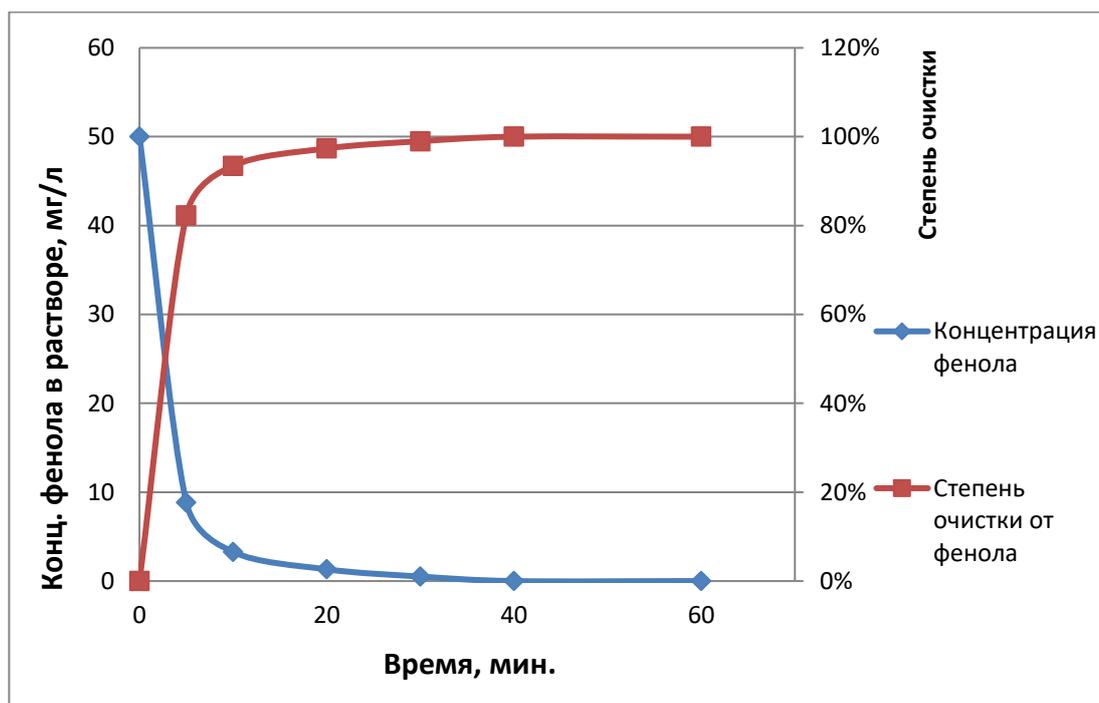


Рисунок 53 - Кинетика адсорбции фенола активным углем АУ-О2-Опт при 20 °С

Анализ охарактеризованных кинетических данных показывает, что адсорбция фенола протекает весьма быстро (в первые 5 мин контакта фаз), затем скорость сорбции резко сокращается, обеспечивая практически 100 %-е извлечение фенола на 40-й минуте контакта фаз. Полученные данные свидетельствуют о возможности эффективного использования активного угля АУ-О2-Опт для решения задач глубокого извлечения фенола из водных растворов.

### 3.5.2.5 Извлечение бензола и толуола

Серьёзной проблемы в целом ряде производств, например, нефтехимического профиля, является глубокая очистка водных систем от бензола и толуола [196]. При углеадсорбционной обработке таких систем наиболее благоприятно для гидродинамики соответствующих процессов использование фракции зерен поглотителя размером 0,5-3,0 мм. С целью оценки эффективности использования полученных в работе активных углей с их применением в лаборатории активных углей, эластичных сорбентов и катализаторов АО «Электростальское НПО «Неорганика» выполнен комплекс

исследований по очистке водных растворов бензола и толуола концентрацией 1 ммоль/дм<sup>3</sup>. Результаты этих исследований отражают данные таблицы 38.

Таблица 38 - Условия получения и поглотительная способность исследованных активных углей (размер зерен 0,5 - 3 мм, раствор КОН концентрацией 40 %)

Отношение пропитки	Скорость нагревания, °С/мин.	Конечная температура, °С	Время выдержки, мин.	Величина поглощения, ммоль/г	
				Бензол	Толуол
1:1,4	10	650	40	3	4
1:1,5	12	700	60	3,8	5,2
1:1,6	15	720	60	3,8	5,2

Охарактеризованные в таблице 38 показатели поглотительной способности использованных активных углей существенно превосходят величины адсорбции бензола и толуола, демонстрируемые активным углем согласно АС СССР № 1791377 Кл. С01В 31/08, опубл. 30.01.1989, что послужило основанием для подачи заявки на предполагаемое изобретение. По результатам рассмотрения этой заявки Федеральным агентством промышленной собственности выдан патент РФ на изобретение [197].

### 3.5.2.6 Извлечение ионов тяжелых металлов

К экологически опасным в настоящее время относят более 40 металлов периодической системы Д.И. Менделеева с атомной массой свыше 50 атомных единиц: V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Cd, Sn, Hg, Pb, Bi и др. К основным источникам загрязнения окружающей среды ионами тяжелых металлов принадлежат сточные воды гальванических производств. Одним из эффективных приемов очистки таких низкоконцентрированных стоков признаны адсорбционные методы [185].

С целью оценки эффективности использования полученных адсорбентов (АУ-О2-Опт и АУ-О2-Г) получены спектры их комбинационного рассеяния, охарактеризованные на рисунке 54. В таблице 39 представлены рамановские частоты различных функциональных групп, среди которых выявлены

кислородсодержащие группы, присутствующие на поверхности указанных адсорбентов, что свидетельствует о вероятной возможности наличия у них способности к фиксации ионов тяжелых металлов.

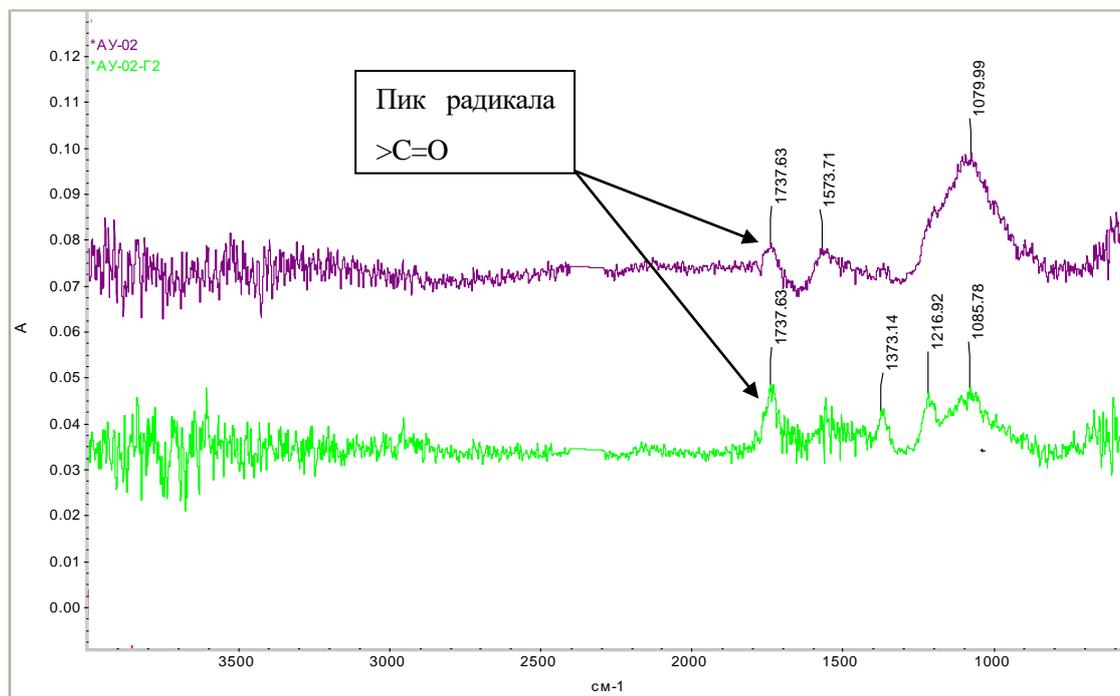


Рисунок 54 - Спектры комбинационного рассеяния адсорбентов на основе органопластиков АУ-О2-Опт (верхний) и АУ-О2-Г2 (нижний)

Таблица 39 - Примеры легко идентифицируемых функциональных групп

Функциональная группа	Положение (см <sup>-1</sup> )	Замечания
>S-S<	500-550	
C - C	~1060 и 1127	Полиэтилен
C - C	700-1260	Сильно смешанный в сложной молекуле
Ароматическое кольцо	~1000	Монозамещенных
Ароматическое кольцо	~1000	1,3 двузамещенный
Ароматическое кольцо	~1000	1,3,5 двузамещенный
Ароматическое кольцо	~860	1,4 двузамещенный
CH <sub>3</sub> режим зонтика	~1375	
CH <sub>3</sub> и CH <sub>2</sub> деформации	1410-1460	
>C=C<	~1650	
>C=C<	~1623	Этилен
>C=O смешана с NH деформации	1620-1690	Амид 1

Функциональная группа	Положение (см <sup>-1</sup> )	Замечания
<b>&gt; C=O</b>	<b>1710-1745</b>	<b>Изменения для кетона, альдегида, и сложный эфир</b>
C ≡ C	2100-2300	
SH	2540-2600	
>CH <sub>2</sub>	2896 и 2954	Этан
>CH <sub>2</sub>	2845 и 2880	Полиэтилен
CH <sub>3</sub>	2870 и 2905	Полипропилен
R <sub>1</sub> R <sub>2</sub> R <sub>3</sub> CH	2880-2890	Метиновом СН
CH	~2900	Целлюлоза
CH	~3015	Олефиновый СН
CH	~3065	Ароматический СН
CH	3280-3340	Ацетиленовый СН
NH	3150-3340	Расширены и сдвинуты Н- склеивание

Спектры рисунка 54 (верхний для порошковой формы, нижний для зернёного поглотителя) содержат сигналы в диапазоне 1710 – 1745 см<sup>-1</sup> (в исследуемых образцах 1737 см<sup>-1</sup>), свойственные колебаниям альдегидной и кетонной групп (радикал >C=O). Это обстоятельство указывает на отмеченную выше вероятность реализации названной возможности за счет комплексообразования, как об этом свидетельствуют, в частности, данные работы [195].

Изучение этой возможности выполнено на примере использования активного угля АУ-О2-Опт при обработке им водных растворов концентрацией 10 мг/дм<sup>3</sup> (индивидуальных и смешанного) ионов железа, цинка и меди. Активный уголь использован в виде зерен фракции 0,5 – 1,0 мм в условиях контакта фаз при комнатной температуре и интенсивности перемешивания, соответствующей Re<sub>м</sub>=152000 и обуславливающей устранение фактора внешней диффузии. Отбор проб суспензии осуществлен периодически с последующим разделением фаз на фильтре Шотта. Результаты охарактеризованы на рисунке 55.

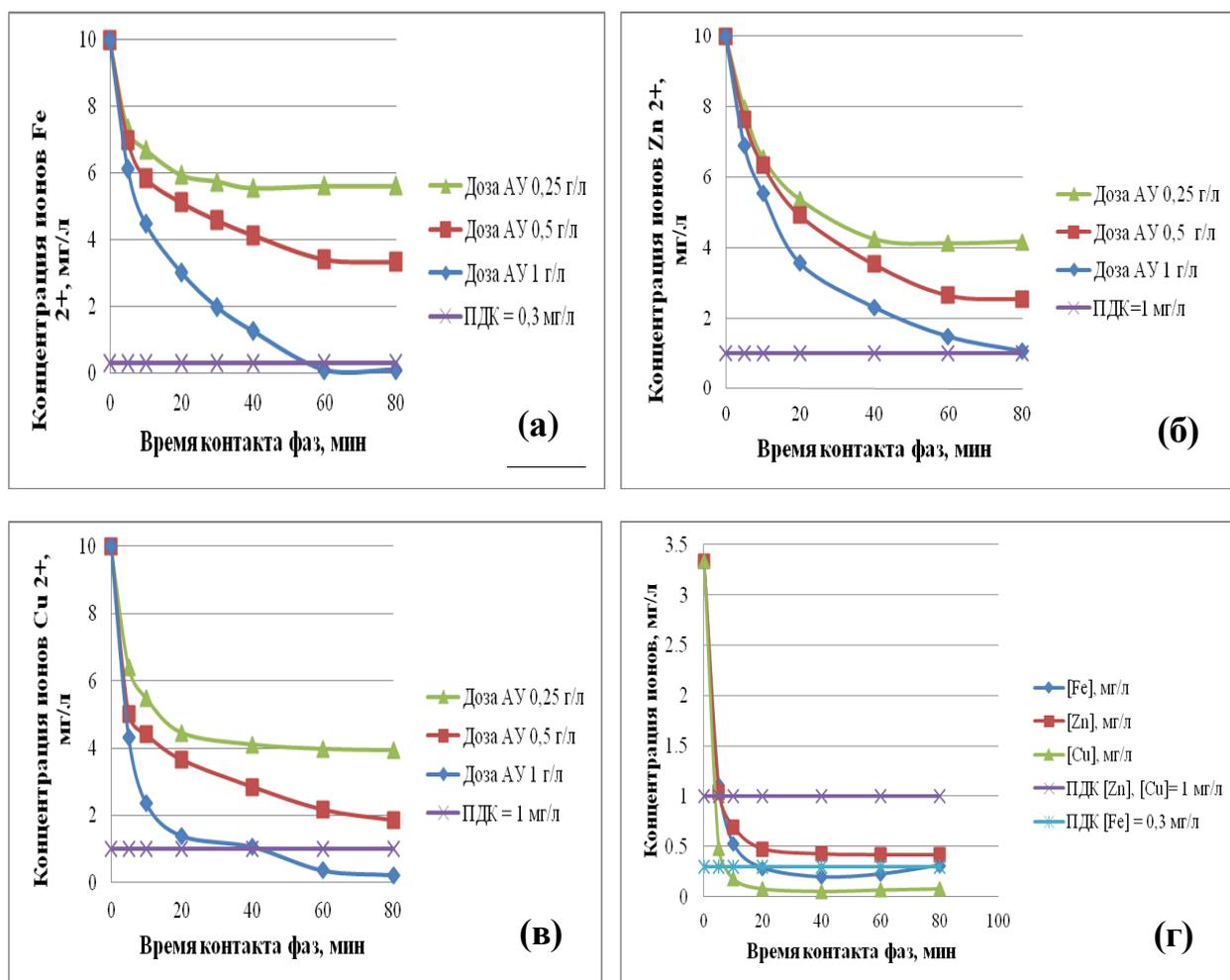


Рисунок 55 - Кинетика извлечения ионов Fe<sup>2+</sup> (а), Zn<sup>2+</sup> (б) и Cu<sup>2+</sup> (в) при 20 °С различными дозами активного угля АУ-О2-Опт фракции 0,5-1,0 мм при Re<sub>м</sub>=152000 и суммы этих ионов из их смешанного раствора (г)

Охарактеризованные результаты позволяют сформулировать следующие заключения. Эффективное извлечение ионов тяжелых металлов из их индивидуальных растворов в названных условиях контакта фаз обеспечивается лишь при дозе активного угля не менее 1 г/л. При этом длительность контакта фаз составляет не менее 60 минут в случае Fe<sup>2+</sup> и Zn<sup>2+</sup>, и не менее 40 минут в случае Cu<sup>2+</sup>. При удалении тех же ионов из их смешанного раствора, где они присутствуют в равных концентрациях (3,3 мг/л), в названных условиях обеспечивается их эффективное извлечение за гораздо меньшие временные интервалы: Cu<sup>2+</sup> – за 5, Zn<sup>2+</sup> – за 10 и Fe<sup>2+</sup> – за 20 минут. Таким образом, охарактеризованные результаты свидетельствуют о возможности достаточно эффективного использования изученного адсорбента с названной целью, что в

указанных условиях контакта фаз соответствует имеющимся литературным данным [185].

### 3.5.3 Возможность регенерации и циклического использования полученного активного угля

Как указано в разделе 1.3.5, регенерация адсорбентов является одним из важных критериев оценки их применимости. В работе регенерацию насыщенного адсорбента (десорбцию бутанола) осуществляли нагреванием до 120 °С в течение 6-10 минут с помощью внешней электропечи, используя небольшой поток отдувочного воздуха. Показатели эффективности циклического использования представлены на рисунках 56 и 57.

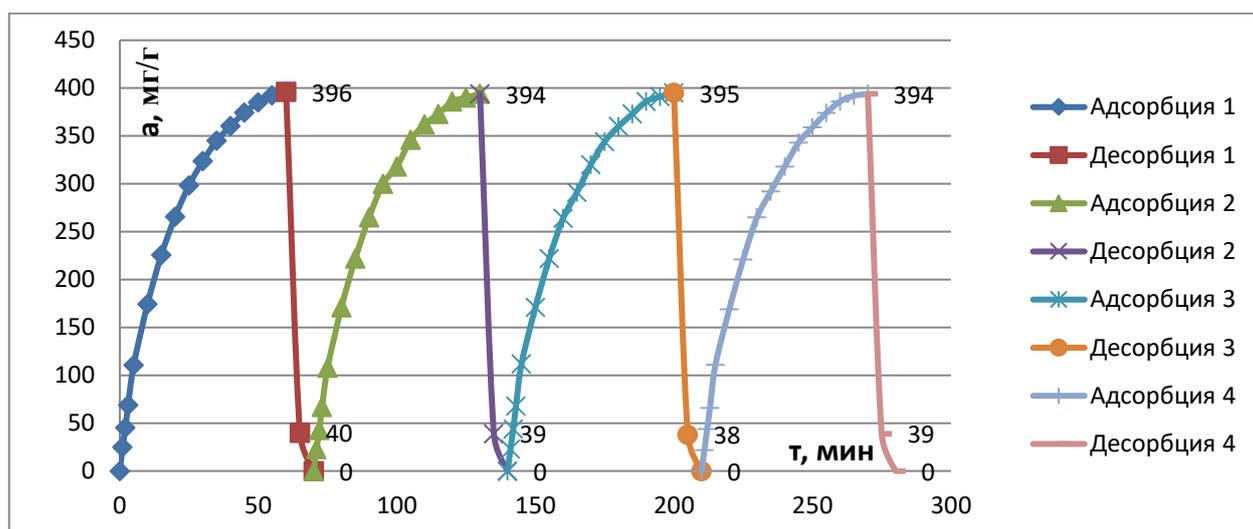


Рисунок 56 - Характер изменения поглотительной способности угля АУ-О2-Г при P/Ps = 1 в первые четыре цикла его использования (гранулы диаметром 2,5 и длиной 10-20 мм)

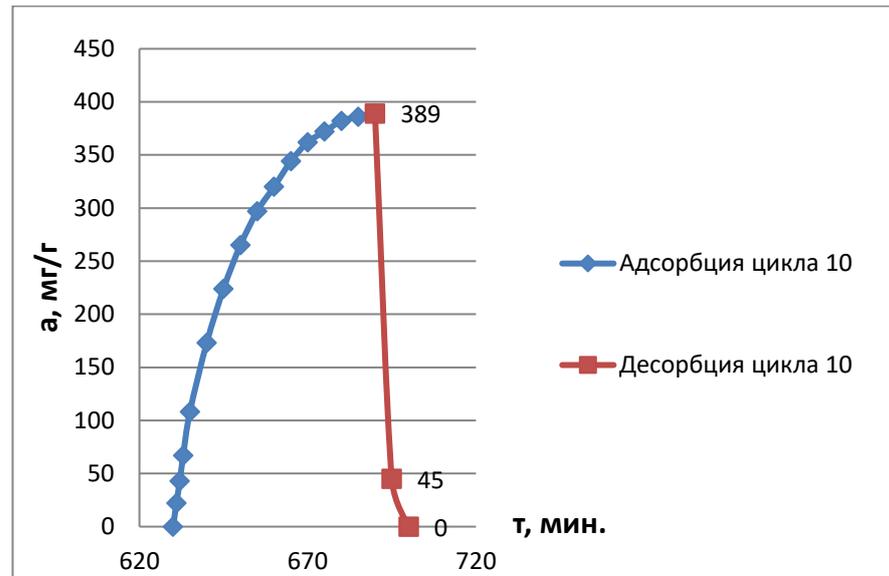


Рисунок 57 - Эффективность использования угля АУ-О2-Г в десятом цикле

Таким образом, охарактеризованная информация указывает на практическую стабильность поглотительной способности изученного адсорбента в течение последовательных 10 циклов его эксплуатации. Следует отметить, что десорбция при  $120 \pm 5$  °С обеспечивает практически полное восстановление активности этого поглотителя, принципиально позволяя его многократное использование в данной технологии.

### 3.6 Повышение прочности активных углей из отходов органопластиков введением армированных вторичных углеродных волокон

Полученный гранулированный активный уголь (ГАУ) АУ-О2-Г характеризует относительно невысокая прочность при истирании (на уровне 60 %). С целью частичного устранения этого недостатка в сырьевую пасту для его приготовления добавлено углеродное волокно, полученное путём прокаливания отходов углепластиков при 800 °С в течение 1 ч, в качестве армирующего компонента. При разных дозах углеродного волокна полученные ГАУ имели свойства, представленные в таблице 40.

Таблица 40 - Свойства ГАУ на основе органопластика при разных дозах армирующего компонента

Характеристика активных углей	Номер образца					
	1	2	3	4	5	
Доза добавки волокна к сырьевой композиции, %	0	0,5	1	1,5	1,8	
Суммарный объём пор по воде, см <sup>3</sup> /г	2,56	2,35	2,48	2,39	2,36	
Объём сорбирующих пор по парам, см <sup>3</sup> /г:	H <sub>2</sub> O	0,306	0,380	0,370	0,336	0,290
	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	0,548	0,432	0,459	0,462	0,402
	CCl <sub>4</sub>	0,363	0,338	0,312	0,337	0,271
Средняя прочность при сжатии, Н/мм <sup>2</sup>	0,384	0,825	1,282	0,314	-	

Согласно результатам, охарактеризованным в таблице 40, очевидно, что объёмы микро- и мезопор мало зависят от массы добавки волокна. Это свидетельствует о практической сохранности важнейших поглотительных свойства адсорбентов. Практически важна и полученная закономерность изменения значения прочности на сжатие гранул адсорбентов (рисунок 58).

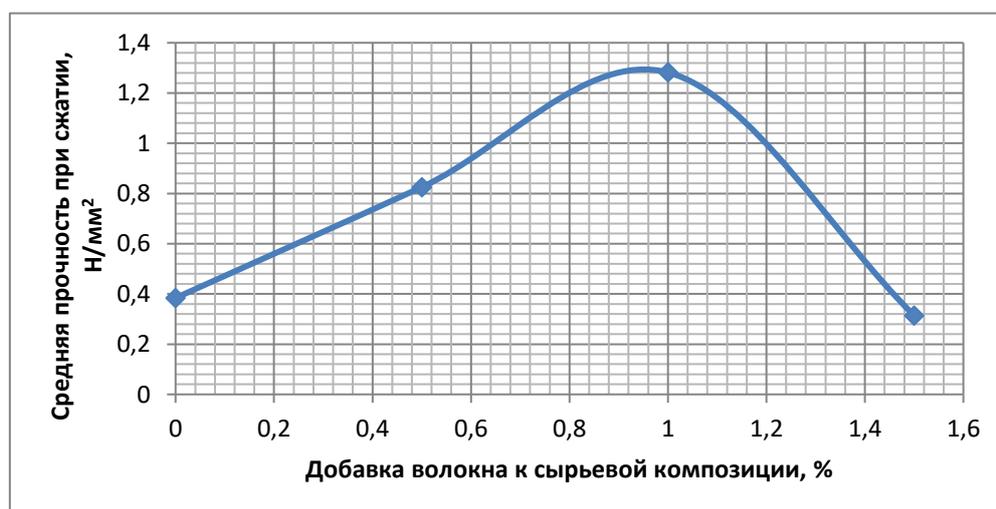


Рисунок 58 - Звисимость прочности на сжатие ГАУ от дозы введенного волокна

Приведенная информация свидетельствует, что максимальную прочность при сжатии (в 3 раза больше, чем у образца без добавок) обеспечивает армирование добавкой 1 % масс. вторичного углеродного волокна. Для

дальнейшего изучения качества армированного образца активного угля проведен анализ его адсорбционной способности по йоду и метиленовому голубому. Полученные результаты, составляют 1200 мг/г и 354 мг/г, соответственно, по сравнению со 1208 мг/г и 356 мг/г у образца без добавок армирующего компонента, что подтверждает сделанное выше заключение. Структура поверхности активного угля с добавкой 1 % волокон (рисунок 59 е) и без добавки (рисунок 59 в) по данным сканирующей электронной микроскопии (разрешение x5000 раз) практически аналогична.

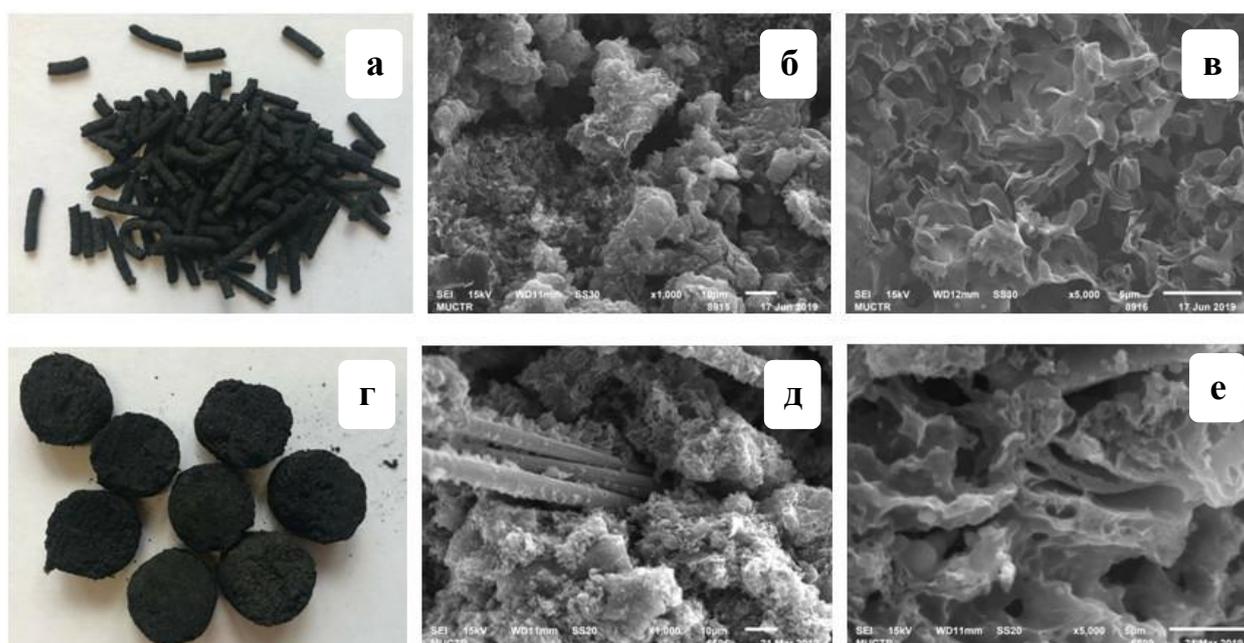


Рисунок 59 - Фотографии с разрешением x1, x1000 и x5000 поверхности активного угля с армированием добавкой 1% волокон (соответственно г, д, е) и без добавки (соответственно а, б, в)

## Глава 4. К технико-экономической оценке разработанной технологии

### 4.1 Принципиальная аппаратурно-технологическая схема

Результаты выполненных исследований дают основание для разработки аппаратурного оформления технологии гранулированных активных углей (ГАУ) на базе отходов органопластиков, охарактеризованного на рисунке 60.

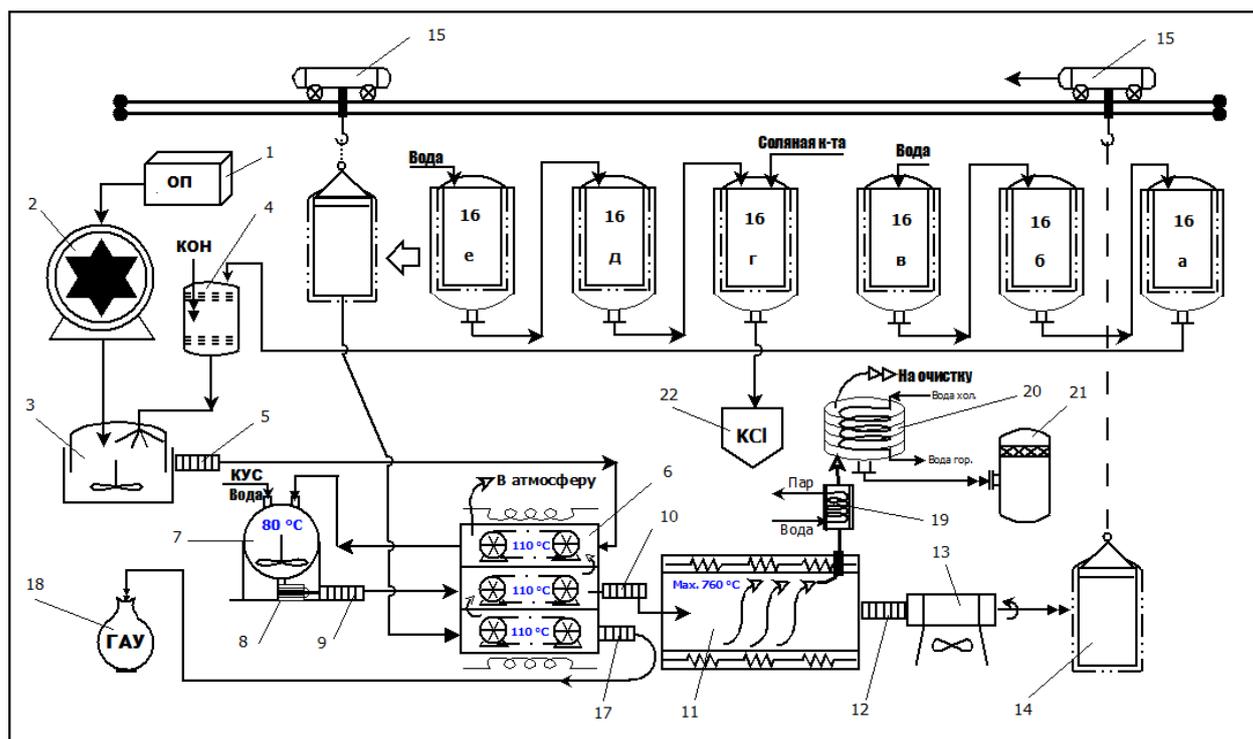


Рисунок 60 - Технологическая схема производства ГАУ:

1 – сырьевой склад; 2 – дробилка молоткового типа; 3 – смеситель; 4 – емкость раствора КОН; 5, 9, 10, 12, 17 – шнеки; 6 – ленточная сушилка; 7 – агрегат приготовления пасты; 8 – устройство для формования гранул; 11 – электропечь; 13 – вращающийся барабан-охладитель; 14 – перфорированная цилиндрическая емкость; 15 – тельферная лебедка; 16 – пластиковые цилиндрические реакторы; 18 – приёмная емкость; 19 – котел-утилизатор; 20 – емкость-охладитель; 21 – накопитель; 22 – емкость для нейтрализации

### 4.2 Описание аппаратурно-технологической схемы

В соответствии со схемой рисунка 60 отходы органопластика (1) подают с целью измельчения в дробилку молоткового типа (2). Разволокненный

органопластик (ОП) в виде фракции заданного размера направляют в смеситель (3), куда одновременно дозируют из емкости (4) посредством объемного питателя раствор КОН концентрацией 40 %. Последний готовят перемешиванием из промывного раствора КОН и кристаллического гидроксида.

Из смесителя (3) влажный пастообразный продукт шнеком (5) направляют в одну из секций ленточной сушилки (6), где из него удаляют влагу при температуре  $100 \pm 5$  °С. Высушенный материал направляют в агрегат приготовления пасты для формования (7), в котором его путем смешения пропитывают каменноугольной смолой (КУС) и водой. Продукт пропитки подают в устройство для формования гранул (8) и направляют во вторую секцию сушилки (6), после чего транспортируют шнековым питателем (10) в электропечь (11). В этом агрегате осуществляют термическую обработку формованных гранул путем подъема температуры со скоростью 15 °С/мин до 760 °С и выдерживания при этой температуре в течение 60 минут. Горячий ГАУ шнеком (12) из печи эвакуируют во вращаемый барабан-охладитель (13), где его охлаждают до 30 °С через стенку обдувом атмосферным воздухом. Охлажденный ГАУ выгружают в перфорированную цилиндрическую емкость (14), дно и стенки которой изнутри снабжены фильтровальной тканью. Заполненную ГАУ емкость (14) перемешают тельферной лебедкой (15) на участок промывки, где в реакторах (16) реализуют ряд стадий последовательной обработки (отмывки) ГАУ с целью удаления избытка активатора. Эти операции реализуют последовательным перемещением каждой перфорированной емкости в реакторах первичной (например, а, б, в) обработки водой путем фильтрования (с обеспечением степени удаления КОН до 90 %), а затем вторичной (например, г, д, е) - последовательным фильтрованием 10 %-ного раствора HCl и воды (с обеспечением практически 100 %-ной степени удаления КОН). Промывные воды перечисленных операций направляют в емкость (22) для взаимной нейтрализации, при которой образуется раствор хлорида калия, реализуемый затем, например, в подсобных хозяйствах, оранжереях и теплицах в качестве удобриельного препарата.

Отмытый влажный ГАУ в перфорированной емкости транспортируют к сушилке и загружают в расходный бункер её третьей секции, откуда шнеком (17) направляют в приёмную емкость (18).

Имеющие высокий температурный потенциал газы пиролиза передают в котел-утилизатор (19), после чего направляют в емкость-охладитель (20). Жидкую фазу, сконденсированную в этой емкости, аккумулируют в накопителе (21), откуда передают на склад для последующей переработки или реализации. Газообразные продукты с целью удаления СО обрабатывают в адсорбере, заполненном гопкалитом, и выбрасывают в атмосферу. Возможны и иные решения по их обезвреживанию.

### **4.3 Ориентировочная технико-экономическая оценка разработанной технологии**

Согласно данным ВИАМ, объем отходов ОП, образующихся на каждом из крупных предприятий авиастроительной промышленности, составляет более 100 т/год. Следовательно, потенциальное количество отходов вполне достаточно для круглосуточной эксплуатации охарактеризованной выше технологической линии. Исходя из 290 рабочих дней в году и целесообразности выпуска готовой продукции в количестве 100 т/год, ежедневная масса потребляемых отходов должна составлять  $((100000 / 40) \cdot 100) / 290 = 863$  кг. Таким образом, учитывая максимальную длительность технологической операции пропитки сырья 3 часа и необходимость его порционной переработки, количество порций сырья в сутки должно составлять  $24 / 3 = 8$ , то есть  $863 / 8 = 108$  кг за операцию (партию).

Следовательно, охарактеризованные данные могут служить основанием для выполнения оценки потребности в реагентах и оборудовании.

При коэффициенте пропитки 1:1,5 масса КОН для первой партии должна составлять  $108 \cdot 1,5 = 162$  кг. Однако, начиная со второй партии, 80 % этой массы используется за счет регенерации КОН, находящегося в промывочном растворе. Остальные 20 % потребляемого КОН выводятся из системы в виде

конденсата емкости 21 (16 %) и в виде соли емкости 22 (4 %). Следовательно, начиная со второй партии, количество потребляемого КОН будет составлять  $162 \cdot 0,2 = 32,4$  кг. Рыночная стоимость КОН составляет согласно [198] 70 руб/кг (~ 1,08 долл. США).

Потребление каменноугольной смолы (КУС) из расчета 22 % от сырья составляет на каждую партию  $108 \cdot 0,22 = 23,76$  кг. Её рыночная стоимость согласно [198] составляет 23 руб/кг (~ 0,35 долл. США).

Количество воды, используемой в каждой партии для промывки активного угля и в других процессах, согласно выполненным оценкам составляет около 7,5 м<sup>3</sup>. Её стоимость для промышленных предприятий составляет около 22 руб/м<sup>3</sup> (~ 0,34 долл. США).

Потребление раствора HCl концентрацией 36 % на каждую партию может быть оценено, исходя из реакции нейтрализации ( $\text{HCl} + \text{KOH} = \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$ ), согласно которой количество КОН составляет  $0,04 \cdot 108 = 4,32$  кг, откуда количество HCl должно составлять  $(4,32 \cdot 36,5) / 56 = 2,82$  кг, и, следовательно, количество потребляемого раствора HCl названной концентрации должно составлять  $2,82 / 0,36 = 7,82$  кг. Рыночная стоимость такого раствора составляет согласно [198] 45 руб/кг (~ 0,69 долл. США).

Ориентировочная оценка потребления электроэнергии, выполненная по данным лабораторных экспериментов, свидетельствует, что для каждой партии она составляет около 160 кВтч. Цена на электроэнергию для предприятий в 2020 г в Москве составляет 2,5 руб/кВт (~ 0,04 долл. США).

По лабораторным данным выход готовой продукции - гранулированного активного угля составляет 40 % от сырья. Таким образом, при переработке каждой партии сырья должно получаться  $108 \cdot 0,4 = 43,2$  кг целевого продукта, а в сутки - 345,6 кг.

Годовые потребности в сырье, вспомогательных материалах и энергии наряду с их стоимостью при производстве 100 т в год гранулированного активного угля (ГАУ) характеризуют данные таблицы 41.

Таблица 41 – Расходы материалов для производства ГАУ из отходов ОП

п/п	Статья калькуляции	Ед. измерения	Норма расхода на 1 партию	Всего за год	Цена за единицу, долл. США	Общая стоимость, долл. США
	1	2	3	4	5	6
1	Отходы ОП	кг	108	250560	*	*
2	КОН	кг	32,4	75168	1,08	81181,44
3	КУС	кг	23,76	55123,2	0,35	19293,12
4	H <sub>2</sub> O	м <sup>3</sup>	7,5	17400	0,34	5916
5	HCl 36 %	кг	7,82	18142,4	0,69	12518,26
6	Электроэнергия	кВт	160	371200	0,04	14848
<b>Итого</b>						<b>133757</b>

\* Стоимость отходов в таблице 41 не указана в связи с допущением, что их доставку на переработку обеспечивают предприятия, являющиеся их собственниками.

Оценки стоимости основного оборудования согласно технологической схемы рисунка 60 и размера амортизационных отчислений представлены в таблице 42.

Таблица 42 – Расчет стоимости основного оборудования и амортизационных отчислений

п/п	Наименование оборудования	Кол-во, ед.	Стоимость по прейскуранту, руб./ долл. США	Норма амортизационных отчислений, % [199]	Сумма амортизационных отчислений, долл. США
	1	2	3	4	5
1	Дробилка [200]	1	157950/ 2430	10,5	255,15

п/п	Наименование оборудования	Кол-во, ед.	Стоимость по прейскуранту, руб./ долл. США	Норма амортизационных отчислений, % [199]	Сумма амортизационных отчислений, долл. США
2	Смеситель, объем 100 л. [200]	1	84500/ 1300	13,3	172,9
3	Сушилка ленточная [201]	1	344500/ 5300	7,5	397,5
4	Экструдер [202]	1	230100/ 3540	7,5	265,5
5	Барабанная электропечь «СБО 4,27/10» [203]	1	1882400/ 28960	7,5	2172
6	Барабанный охладитель [204]	1	68250/ 1050	7,5	78,75
7	Сетчатая емкость, объем 70 л [205]	1	8645/ 133	8,8	11,704
8	Емкость, объем 60 л [205]	1	6695/ 103	8,8	9,064
9	Емкость, объем 120 л [205]	8	32944/ 507	12,3	62,361
10	Котел-утилизатор [206]	1	107000/ 1185	8,8	104,28
11	Емкость-охладитель	1	56000/ 862	8,8	75,856
12	Итого стоимость основного оборудования		<b>2948984/ 45370</b>		
13	Общее амортизационное отчисление				<b>3605,07</b>

Общая стоимость оборудования должна включать, помимо итоговой стоимости основного оборудования (позиция 14 таблицы 42), стоимость неучтенного оборудования – насосы, обвязка и т.п. (15 % от учтенного),

транспортно-заготовительные и складские затраты (8 % от стоимости оборудования, включая неучтенное), стоимость монтажа оборудования (14 %), трубопроводов (10 %), КИПиА (10 %) и специальных работ (10 %). Таким образом, капитальные затраты (**Кз**) должны составлять  $45370 \cdot 1,67 = 75768$  долл. США.

По данным таблицы 42, средневзвешенная норма амортизационных отчислений составляет  $(3605,07 / 45370) \cdot 100 = 7,95$  %, следовательно, сумма амортизационных отчислений составляет  $75768 \cdot 0,0795 = 6024$  долл. США.

Смету расходов на содержание и эксплуатацию оборудования характеризуют данные таблицы 43.

Таблица 43 - Смета расходов на содержание и эксплуатацию оборудования

п/п	Статья расходов	Сумма, долл. США	Пояснения
	1	2	3
1	Расходы по эксплуатации оборудования	2268,5	5 % от итоговой стоимости основного оборудования
2	Расходы по текущему ремонту оборудования	2268,5	5 % от итоговой стоимости основного оборудования
3	Сумма расходов по амортизации оборудования	6024	
	Итого	10561	
4	Прочие расходы	1056,1	10 % от суммы п.п. 1-3
	<b>Всего</b>	<b>11617,1</b>	

Калькуляцию себестоимости производства 100 т в год гранулированного активного угля из отходов ОП выражают данные таблицы 44.

Таблица 44 - Проектная калькуляция себестоимости продукции

№	Статья калькуляции	Ед. изм.	Цена за ед., долл. США	Затраты на годовой выпуск		Себестоимость единицы продукции		
				количество	сумма, долл. США	норма расхода	сумма, долл. США	
	1	2	3	4	5	6	7	
1	Сырье и мат-лы	Отходы ОП	т	-	250,560	-	2,5	-
		КОН тв.	т	1080	75,168	81181,44	0,75	811,8
		КУС	т	350	55,1232	19293,12	0,55	192,93
		H <sub>2</sub> O	м <sup>3</sup>	0,34	17400	5916	174	59,16
		НСІ 36 %	т	690	18,1424	12518,26	0,18	125,18
	Итого				118908,82		1189,07	
2	Электроэнергия	кВт	0,04	371200	14848	3712	148,48	
3	Заработная плата	\$			<b>26769</b>		<b>267,69</b>	
4	Отчисления в соцстрах		30 % от ЗП		8030,7		80,31	
5	Расходы по содержанию и эксплуатации оборудования				11617,1		116,17	
	Всего				<b>180173,62</b>		<b>1801,74</b>	

Приведенные затраты ( $\Pi_3$ ) представляют собой сумму текущих затрат на единицу продукции ( $T_3$ ) и произведения нормативного коэффициента  $E_{\Pi}$  ( $E_{\Pi}=0,15$ ) на капитальные затраты ( $K_3$ ) на единицу получаемого продукта. Их величина составляет:  $\Pi_3 = T_3 + E_{\Pi} \cdot K_3/100 = 1801,74 + 0,15 \cdot 75768/100 = \mathbf{1915,39}$  долл. США за тонну.

Оптовая цена, например, активных углей Каусорб-212, -221, -223, -224 на кокосовой основе, поставляемых на российский рынок компанией «ГеоСорб», составляет 275000 руб./т (~4231 долл. США за тонну) [207]. Принимая отпускную цену активного угля ( $O_{\Pi}$ ), получаемого на проектируемой установке, равной 4000 долл. США за тонну, можно оценить размер экономического эффекта ( $\mathcal{E}$ ) при реализации этой продукции как разность отпускной цены и приведенных затрат, умноженную на массу ее годового производства:  $\mathcal{E} = (4000 - 1915,39) \cdot 100 = 208461$  долл. США.

## ВЫВОДЫ

1. Выполнен аналитический обзор доступной информации по проблемам получения активных углей из отходов производства ПКМ, на основании которого обоснована перспективность их переработки на углеродные адсорбенты методом химической активации.
2. С использованием метода математического планирования эксперимента обоснованы оптимальные условия переработки отходов производства ПКМ путем их химической активации с КОН на высококачественные порошковые и гранулированные активные угли.
3. Показана возможность термической переработки отходов производства ПКМ с получением вторичных углеродных волокон, обеспечивающих повышение прочности получаемых гранулированных активных углей путем их введения в количестве 1 % масс. в качестве армирующего материала в сырьевые композиции для их производства.
4. Обоснован материальный баланс операции химической активации сырьевой композиции производства активного угля. Оценен состав, ряд свойств её побочных продуктов и охарактеризованы возможные направления их использования.
5. Изучены технические и адсорбционно-структурные характеристики полученных активных углей.
6. В сопоставимых условиях оценено использование полученного активного угля в решении прикладных задач очистки и обезвреживания паровоздушных сред и водных растворов с установлением кинетических и равновесных закономерностей, свидетельствующее о высокой эффективности этого адсорбента.
7. С привлечением спектроскопии комбинационного рассеяния на поверхности полученного активного угля выявлено наличие кислородсодержащих групп, потенциально свидетельствующее о способности этого материала к извлечению ионов тяжелых металлов. Обнаружена также уникальная

способность полученных активных углей к глубокому извлечению бензола и толуола из их водных растворов низкой концентрации.

8. Предложена аппаратурно-технологическая схема реализации разработанной технологии и выполнено её ориентировочное технико-экономическое обоснование.

**Список литературы**

1. Перепелкин К. Е. Армирующие волокна и волокнистые полимерные композиты // Научные основы и технологии. – 2009.- С. 15-40.
2. Комаров Г. В. Свойства ПКМ, влияющие на их способность соединяться // Полимерные материалы. – 2010. – №. 2-3. – С. 18.
3. Гращенков Д. В., Чурсова Л. В. Стратегия развития композиционных и функциональных материалов // Авиационные материалы и технологии. – 2012. – №. 5. – С. 231-242.
4. Железина Г. Ф. Конструкционные и функциональные органопластики нового поколения // Труды ВИАМ. Электронный журнал. – 2013. – №. 4.
5. Валужева М. И., Железина Г. Ф. Органопластики с высокой термо- и ударостойкостью // Материаловедение. – 2017. – №. 10. – С. 21-24.
6. Valueva M. I., Zhelezina G. F. Polymer Composites Based on Aramid Fibers with Increased Shear Strength for Aircraft Engineering Products // Inorganic Materials: Applied Research. – 2019. – Т. 10. – №. 1. – С. 70-73.
7. Волохина А.В., Калмыкова В.Д., Производство высокопрочных и термостойких синтетических волокон. Итоги науки и техн. // Химия и технология высокомолекулярных соединений. – М.: ВИНТИ – 1981. - С. 3–71.
8. Agathian K., Kannammal L., Meenarathi B. et al. Synthesis, characterization and adsorption behavior of cotton fiber based Schiff base // International journal of biological macromolecules. – 2018. – Т. 107. – С. 1102-1112.
9. Yoon H. N. Strength of fibers from wholly aromatic polyesters // Colloid and Polymer Science. – 1990. – Т. 268. – №. 3. – С. 230-239.
10. Yang X., Chen X., Duan L. and Ran X. Improving photostability of poly (1, 3, 4-oxadiazole)s fiber // Journal of Polymer Research. – 2018. – Т. 25. – №. 6. – С. 141.
11. Zhelezina G. F., Shuldeshova P. M. Structural organoplastics based on film adhesives // Polymer Science Series D. – 2014. – Т. 7. – №. 3. – С. 172-176.

12. Zlobina I. V. Study of microstructure of aramid fabrics for constructional and protective organoplastics modified in a microwave-frequency electromagnetic field // St. Petersburg Polytechnic University. Journal of Engineering Sciences and Technology. – 2018. – Т. 24. – №. 4. – С. 160-168.
13. Каблов Е. Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года // Авиационные материалы и технологии. – 2012. – №. 5. – С. 7-17.
14. Донецкий К.И., Хрульков А.В., Коган Д.И. и др. Применение объемно-армирующих преформ при изготовлении изделий из ПКМ // Авиационные материалы и технологии. – 2013. – №. 1 (26). – С. 35-39.
15. Гуняев Г.М., Кривонос В.В., Румянцев А.Ф., Железина Г.Ф. Полимерные композиционные материалы в конструкциях летательных аппаратов // Конверсия в машиностроении. – 2004. – №. 4 (65). – С. 65-69.
16. Pramanik A., Basak A.K., Dong Yu et al. Joining of carbon fibre reinforced polymer (CFRP) composites—A review // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. – 2017. – Т. 101. – С. 1-29.
17. Geier N., Davim J. P., Szalay T. Advanced cutting tools and technologies for drilling carbon fibre reinforced polymer (CFRP) composites: a review // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. – 2019. – С. 105-552.
18. Naresh K., Shankar K., Ramachandran V. and Gupta N.K. Statistical analysis of the tensile strength of GFRP, CFRP and hybrid composites // Thin-Walled Structures. – 2018. – Т. 126. – С. 150-161.
19. Петрова Г. Н. Ларионов С.А., Платонов М.М., Перфилова Д.Н. Термопластичные материалы нового поколения для авиации // Авиационные материалы и технологии. – 2017. – №. 5. – С. 420-436.
20. Кудрин А. М., Габриельс К. С., Караева О. А. Влияние температуры на механические свойства углепластиков авиационного назначения // Материаловедение. – 2018. – №. 2. – С. 34-38.
21. Савин С. П. Применение современных полимерных композиционных материалов в конструкции планера самолетов семейства МС-21 // Известия

- Самарского научного центра Российской академии наук. – 2012. – Т. 14. – №. 4-2. – С. 686-693.
22. Коган Д. И., Чурсова Л. В., Петрова А. П. Полимерные композиционные материалы, полученные путем пропитки пленочным связующим // Композиционные материалы. – 2011. – №. 11. – С. 2-6.
  23. Фрадкин В. Композиты, армированные углеволокном / [Электронный ресурс] Режим доступа: [http://www.newchemistry.ru/letter.php?n\\_id=8971](http://www.newchemistry.ru/letter.php?n_id=8971) (дата обращения: 28.01.2020).
  24. Берлин А. А. Современные полимерные композиционные материалы (ПКМ) // Сталь. – 1995. – Т. 35. – С. 57-65.
  25. Soutis C. Carbon fiber reinforced plastics in aircraft construction // Materials Science and Engineering: A. – 2005. – Т. 412. – №. 1-2. – С. 171-176.
  26. Раскутин А. Е. Российские полимерные композиционные материалы нового поколения, их освоение и внедрение в перспективных разрабатываемых конструкциях // Авиационные материалы и технологии. – 2017. – №. 5. – С. 349-367.
  27. Бабин А. Н. Связующие для полимерных композиционных материалов нового поколения // Труды ВИАМ. – 2013. – №. 4. – С. 11-19.
  28. Щур Д. В., Матысина З. А., Загинайченко С. Ю. Углеродные наноматериалы и фазовые превращения в них // Лаборатория. – 2007. – №.67– С. 8-24.
  29. Yusof N., Ismail A. F. Post spinning and pyrolysis processes of polyacrylonitrile (PAN)-based carbon fiber and activated carbon fiber: A review // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2012. – Т. 93. – С. 1-13.
  30. Naito K., Yang J., Xu Y., Kagawa Y. Enhancing the thermal conductivity of polyacrylonitrile-and pitch-based carbon fibers by grafting carbon nanotubes on them // Carbon. – 2010. – Т. 48. – №. 6. – С. 1849-1857.
  31. Frank E., Ingildeev D., Buchmeiser M. R. High-performance PAN-based carbon fibers and their performance requirements // Structure and properties of high-performance fibers. – Woodhead Publishing, 2017. – С. 7-30.

32. Гуляев А. И., Шуртаков С. В. Количественный анализ микроструктуры граничного слоя «волоконно-матрица» в углепластиках // Труды ВИАМ. – 2016. – №. 7 (43). – С. 65-74.
33. Sastra H. Y., Siregar J. P., Sapuan S. M. and Hamdan M. M. Tensile Properties of Arenga pinnata Fiber-Reinforced Epoxy Composites // Polymer-Plastics Technology and Engineering. - 2006. - Т. 45. - №. 1. - С. 149-155.
34. Wetzel B., Rosso P., Hauptert F., Friedrich K. Epoxy nanocomposites–fracture and toughening mechanisms // Engineering fracture mechanics. – 2006. – Т. 73. – №. 16. – С. 2375-2398.
35. Рейнхарт Т.Ю. Обзор композиционных материалов // Справочник по композитам. - Springer, Boston, MA, 1998. - С. 21-33.
36. Раскутин А. Е., Соколов И. И. Углепластики и стеклопластики нового поколения // Труды ВИАМ. Электронный журнал. – 2013. – №. 4.
37. Курносков А. О., Мельников Д. А., Соколов И. И. Стеклопластики конструкционного назначения для авиастроения // Труды ВИАМ. Электронный журнал. – 2015. – №. 8.
38. Нелюб В. А., Гращенков Д.В., Коган Д.И. и Соколов И.А. Применение прямых методов формования при производстве крупногабаритных деталей из стеклопластиков // Химическая технология. – 2012. – Т. 13. – №. 12. – С. 735-739.
39. Давыдова И. Ф., Кавун Н. С. Стеклопластики в конструкциях авиационной и ракетной техники // Стекло и керамика. – 2012. – №. 4. – С. 36-42.
40. Kireitseu M., Hui D., Tomlinson G. Advanced shock-resistant and vibration damping of nanoparticle-reinforced composite material // Composites Part B: Engineering. – 2008. – Т. 39. – №. 1. – С. 128-138.
41. BOEING 787 Dreamliner How Composites And Carbon Fiber Are Used / [Электронный ресурс] Режим доступа: <https://www.thoughtco.com/boeings-787-dreamliner-820385/> (дата обращения: 28.01.2020).

42. Mallon P. J., O'bradaigh C. M. Development of a pilot autoclave for polymeric diaphragm forming of continuous fibre-reinforced thermoplastics // *Composites*. – 1988. – T. 19. – №. 1. – C. 37-47.
43. Demir B., Henderson L. C., Walsh T. R. Design rules for enhanced interfacial shear response in functionalized carbon fiber epoxy composites // *ACS applied materials & interfaces*. – 2017. – T. 9. – №. 13. – C. 11846-11857.
44. Zhou Y., Pervin F., Lewis L. and Jeelani S. Fabrication and characterization of carbon/epoxy composites mixed with multi-walled carbon nanotubes // *Materials Science and Engineering: A*. – 2008. – T. 475. – №. 1-2. – C. 157-165.
45. Hassan E. A. M. Highly boosting the interlaminar shear strength of CF/PEEK composites via introduction of PEKK onto activated CF // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. – 2018. – T. 112. – C. 155-160.
46. Liu H., Zhao Y., Li N. et al. Enhanced interfacial strength of carbon fiber/PEEK composites using a facile approach via PEI&ZIF-67 synergistic modification // *Journal of Materials Research and Technology*, 2019, Vol.8, Issue 6, P. 6289-6300.
47. Su Y., Zhanga S., Zhanga X. et al. Preparation and properties of carbon nanotubes/carbon fiber/poly (ether ether ketone) multiscale composites // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. – 2018. – T. 108. – C. 89-98.
48. Dimitrios G., Papageorgiou, Liu M. et al. Hybrid poly (ether ketone) composites reinforced with a combination of carbon fibres and graphene nanoplatelets // *Composites Science and Technology*. – 2019. – T. 175. – C. 60-68.
49. Prasad N., Tola C., Coulaud M. et al. Carbon Fiber Composites Based on Multi-Phase Epoxy/PES Matrices with Carbon Nanotubes: Morphology and Interlaminar Fracture Toughness Characterization // *Advanced Engineering Materials*. – 2016. – T. 18. – №. 12. – C. 2040-2046.
50. Cao L., Deng S., Lin Z. Enhancement of carbon nanotube particle distribution in PPS/PEEK/Carbon nanotube ternary composites with sausage-like structure // *Polymers*. – 2016. – T. 8. – №. 2. – C. 1-12.

51. Rojas J. A., Santos L. F. P., Costa M. L. et al. Moisture and temperature influence on mechanical behavior of PPS/buckypapers carbon fiber laminates // *Materials Research Express*. – 2017. – Т. 4. – №. 7. – С. 75-302.
52. Hiremath N., Mays J., Bhat G. Последние разработки в области углеродных волокон и волокон на основе углеродных нанотрубок: обзор // *Polymer Reviews*. - 2017. - Т. 57. - №. 2. - С. 339-368.
53. Тимошков П. Н., Коган Д. И. Современные технологии производства полимерных композиционных материалов нового поколения // *Труды ВИАМ*. 2013. №4. [Электронный ресурс] Режим доступа: <https://cyberleninka.ru/article/n/sovremennye-tehnologii-proizvodstva-polimernyh-kompozitsionnyh-materialov-novogo-pokoleniya> (дата обращения: 28.01.2020).
54. Yanagimoto J., Ikeuchi K. Sheet forming process of carbon fiber reinforced plastics for lightweight parts // *CIRP annals*. – 2012. – Т. 61. – №. 1. С. 247-250.
55. Beaumont P. W. R. Slow cracking in composite materials: Catastrophic fracture of composite structures // *The Structural Integrity of Carbon Fiber Composites*. – Springer, Cham, 2017. – С. 489-528.
56. Holmes M. Carbon fibre reinforced plastics market continues growth path // *Reinforced plastics*. – 2013. – Т. 57. – №. 6. – С. 24-29.
57. Zoltek (Toray) / [Электронный ресурс] Режим доступа: <https://www.toray.eu/europe/network/zrt/index.htm> (дата обращения: 28.01.2020).
58. Uriya Y., Yanagimoto J. Suitable structure of thermosetting CFRP sheet for cold/warm forming // *International Journal of Material Forming*. – 2016. – Т. 9. – №. 2. – С. 243-252.
59. Kuribara M., Nagano H. Anisotropic thermal diffusivity measurements in high-thermal-conductive carbon-fiber-reinforced plastic composites // *Journal of Electronics Cooling and Thermal Control*. – 2015. – Т. 5. – №. 01. – С. 15.

60. Morioka K., Tomita Y. Effect of lay-up sequences on mechanical properties and fracture behavior of CFRP laminate composites // *Materials Characterization*. – 2000. – Т. 45. – №. 2. – С. 125-136.
61. Behera B. K., Dash B. P. An experimental investigation into the mechanical behaviour of 3D woven fabrics for structural composites // *Fibers and Polymers*. – 2014. – Т. 15. – №. 9. – С. 1950-1955.
62. Ostré B., Bouvet C., Minot C., Aboissière J. Experimental analysis of CFRP laminates subjected to compression after edge impact // *Composite Structures*. – 2016. – Т. 152. – С. 767-778.
63. Han S., Chung D. D. L. Strengthening and stiffening carbon fiber epoxy composites by halloysite nanotubes, carbon nanotubes and silicon carbide whiskers // *Applied clay science*. – 2013. – Т. 83. – С. 375-382.
64. Han S., Chung D. D. L. Carbon fiber polymer–matrix structural composites exhibiting greatly enhanced through-thickness thermoelectric figure of merit // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. – 2013. – Т. 48. – С. 162-170.
65. Carberry W. Airplane Recycling Efforts benefit boeing operators // *Boeing Aero Magazine QRT*. – 2008. – Т. 4. – №.8. – С. 6-13.
66. Asmatulu E., Overcash M., Twomey J. Recycling of Aircraft: State of the Art in 2011 // *Journal of Industrial Engineering*. – 2013. – Т. 2013. – 8 С.
67. Wood K. Carbon fiber reclamation: going commercial // *High Performance Composites*. – 2010. – Т. 3. – С. 1-2.
68. Aboujaoude M., Lohmeier C., Knoblauch T. et al. Can Airplane Recycling Take off? / [Электронный ресурс] Режим доступа: [https://ecommons.udayton.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=1748&context=stander\\_posters](https://ecommons.udayton.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=1748&context=stander_posters) (дата обращения: 28.01.2020).
69. Титов С. А., Вермель В. Д., Корнев Ю. В. и др. Клеевая композиция с добавками углеродных наноматериалов для авиационных конструкций на основе полимерных композитов // *Ученые записки Казанского*

- университета. Серия Физико-математические науки. – 2015. – Т. 157. – №. 3. – С 148-152.
70. Двейрин А. З. Обзор и анализ состояния проблемы расчетно-экспериментального обеспечения проектирования агрегатов самолета из полимерных композитов с механическими соединениями деталей // Открытые информационные и компьютерные интегрированные технологии. – 2014. – №. 66. – С. 5-19.
71. Stenzenberger H. D. Recent developments of thermosetting polymers for advanced composites // Composite structures. – 1993. – Т. 24. – №. 3. – С. 219-231.
72. Palanisamy A., Hameed N. Light Scattering of Epoxy/Thermoplastic Blends // Handbook of Epoxy Blends. – 2017. – С. 557-582.
73. Woo E. M., Bravenec L. D., Seferis J. C. Morphology and properties of an epoxy alloy system containing thermoplastics and a reactive rubber // Polymer Engineering & Science. – 1994. – Т. 34. – №. 22. – С. 1664-1673.
74. Копицына М. Н., Бессонов И. В., Котомин С. В. Трещиностойкость эпоксидных связующих, модифицированных термопластичным полисульфоном и фурфуролацетоновой смолой // Инженерный журнал: наука и инновации. – 2016. – №12 (60). – С. 1-9.
75. Fan W., Li D., Li J. et al. Electromagnetic properties of three-dimensional woven carbon fiber fabric/epoxy composite // Textile Research Journal. – 2018. – Т. 88. – №. 20. – С. 2353-2361.
76. Li L., Swolfs Y., Straumit I. et al. Cluster analysis of acoustic emission signals for 2D and 3D woven carbon fiber/epoxy composites // Journal of Composite Materials. – 2016. – Т. 50. – №. 14. – С. 1921-1935.
77. Schindler S., Bauder H., Wolfrum J., Seibold J. et al. Engineering of three-dimensional near-net-shape weave structures for high technical performance in carbon fibre-reinforced plastics // Journal of Engineered Fibers and Fabrics. – 2019. – Т. 14. – С. 1-16.

78. Lee H., Ohsawa I., Takahashi J. Effect of plasma surface treatment of recycled carbon fiber on carbon fiber-reinforced plastics (CFRP) interfacial properties // *Applied Surface Science*. – 2015. – T. 328. – C. 241-246.
79. Oliveira V., Sharma S.P., Moura M.F.S.F., Moreira R.D.F. et al. Surface treatment of CFRP composites using femtosecond laser radiation // *Optics and Lasers in Engineering*. – 2017. – T. 94. – C. 37-43.
80. Harder S., Hergoss P., Freese J. Effect of infrared laser surface treatment on the morphology and adhesive properties of scarfed CFRP surfaces // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. – 2019. – T. 121. – C. 299-307.
81. Mikhalchan A., Ridha M., Tay T. E. Carbon nanotube fibres for CFRP-hybrids with enhanced in-plane fracture behaviour // *Materials & Design*. – 2018. – T. 143. – C. 112-119.
82. Nandi A., Das S., Halder S. et al. Ultrasonically assisted electrophoretic deposition of oxidized graphite nanoparticle onto carbon fiber, amending interfacial property of CFRP // *Journal of Composite Materials*. – 2019. – C.1-11.
83. Kwon Y. J., Kim Y., Jeon H., et al. Graphene/carbon nanotube hybrid as a multi-functional interfacial reinforcement for carbon fiber-reinforced composites // *Composites Part B: Engineering*. – 2017. – T. 122. – C. 23-30.
84. Xu F., Du X., Zhou H. Building Hierarchical Micro-Structure on the Carbon Fabrics to Improve Their Reinforcing Effect in the CFRP Composites // *Recent Developments in the Field of Carbon Fibers*. – 2018. – C. 67-82.
85. Brooker R. D., Kinloch A. J., Taylor A. C. The morphology and fracture properties of thermoplastic-toughened epoxy polymers // *The Journal of Adhesion*. – 2010. – T. 86. – №. 7. – C. 726-741.
86. Lee J. S., Kim J. W. Impact response of carbon fibre fabric/thermoset-thermoplastic combined polymer composites // *Advanced Composites Letters*. – 2017. – T. 26. – №. 3. – C. 82-88.
87. Sugita Y., Winkelmann C., La Saponara V. Environmental and chemical degradation of carbon/epoxy lap joints for aerospace applications, and effects on

- their mechanical performance // Composites Science and Technology. – 2010. – Т. 70. – №. 5. – С. 829-839.
88. Epoxy Adhesive 2216 B/A Technical Data / [Электронный ресурс] Режим доступа: <https://bit.ly/3fdMFQu> (дата обращения: 28.01.2020).
89. GOST ASTM D5868-01 / American society for testing and materials. 2008. Standard test method for lap shear adhesion for fiber reinforced plastic (FRP) bonding.
90. Frosch R. A., Gallopoulos N. E. Strategies for manufacturing // Scientific American. – 1989. – Т. 261. – №. 3. – С. 144-152.
91. Asmatulu E., Overcash M., Twomey J. Recycling of Aircraft: State of the Art in 2011 // Journal of Industrial Engineering. – 2013. – Т. 2013. – С. 1-8.
92. Airbus, France S.A.S. «PAMELA-Life Main Project Result» 2008, [Электронный ресурс] Режим доступа: [http://www.pamelalife.com/english/results/PAMELA-Life-project\\_results-Nov08.pdf](http://www.pamelalife.com/english/results/PAMELA-Life-project_results-Nov08.pdf) (дата обращения: 08.01.2020).
93. Kingsley-Jones M. Airbus's recycling master plan-Pamela / [Электронный ресурс] Режим доступа: <https://www.flightglobal.com/airbuss-recycling-master-plan-pamela/80518.article> (дата обращения: 08.01.2020).
94. Marsh G. Carbon recycling: a soluble problem // Reinforced Plastics. – 2009. – Т. 53. – №. 4. – С. 22-27.
95. Мейер Л. О. Способ переработки отходов и соответствующее устройство // Патент США № 8900493. Оpubл. 2014.
96. Ханда К. Вторичный композитный материал // // Патент США № 12094108. Оpubл. 2009.
97. Оллред Р.Е., Бассель Л.Д., Шумейкер Дж.М. Каталитический процесс утилизации углеродных волокон из углеродных / эпоксидных композитов // Общество Инженеров Пластмасс, Брукфилд, Коннектикут, США. - 1999. - С. 275-800.
98. Allred R. E., Salas R. M. Recycling Process for Aircraft Plastics and Composites // Adherent Technologies Albuquerque Nm, 1995. – №. AT-93-5133-FR-001.

99. Asmatulu E., Twomey J., Overcash M. Recycling of fiber-reinforced composites and direct structural composite recycling concept // *Journal of Composite Materials*. – 2014. – Т. 48. – №. 5. – С. 593-608.
100. Boeing, «Boeing and Alenia to Support Italy's First Composite Industrial Recycling Plant», 2008 / [Электронный ресурс] Режим доступа: [http://www.boeing.com/news/releases/2008/q3/080715e\\_nr.html](http://www.boeing.com/news/releases/2008/q3/080715e_nr.html) (дата обращения: 28.01.2020).
101. Yu K., Shi Q., Dunn M. L. et al. Carbon fiber reinforced thermoset composite with near 100% recyclability // *Advanced Functional Materials*. – 2016. – Т. 26. – №. 33. – С. 6098-6106.
102. Imbernon L., Oikonomou E. K., Norvez S. et al. Chemically crosslinked yet reprocessable epoxidized natural rubber via thermo-activated disulfide rearrangements // *Polymer Chemistry*. – 2015. – Т. 6. – №. 23. – С. 4271-4278.
103. Martin R., Rekondo A., Luzuriaga A. R. et al. The processability of a poly (urea-urethane) elastomer reversibly crosslinked with aromatic disulfide bridges // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2014. – Т. 2. – №. 16. – С. 5710-5715.
104. Yu K., Taynton P., Zhang W. et al. Influence of stoichiometry on the glass transition and bond exchange reactions in epoxy thermoset polymers // *Rsc Advances*. – 2014. – Т. 4. – №. 89. – С. 48682-48690.
105. Denissen W., Rivero G., Nicolaÿ R. et al. Vinylogous urethane vitrimers // *Advanced Functional Materials*. – 2015. – Т. 25. – №. 16. – С. 2451-2457.
106. Obadia M. M., Mudraboyina B.P., Serghei A. et al. Reprocessing and recycling of highly cross-linked ion-conducting networks through transalkylation exchanges of C–N bonds // *Journal of the American Chemical Society*. – 2015. – Т. 137. – №. 18. – С. 6078-6083.
107. Fortman D. J., Brutman J. P., Cramer C. J. et al. Mechanically activated, catalyst-free polyhydroxyurethane vitrimers // *Journal of the American Chemical Society*. – 2015. – Т. 137. – №. 44. – С. 14019-14022.

108. Zheng P., McCarthy T. J. A surprise from 1954: siloxane equilibration is a simple, robust, and obvious polymer self-healing mechanism // *Journal of the American Chemical Society*. – 2012. – Т. 134. – №. 4. – С. 2024-2027.
109. Rekondo A., Martin R., Luzuriaga A. R. et al. Catalyst-free room-temperature self-healing elastomers based on aromatic disulfide metathesis // *Materials Horizons*. – 2014. – Т. 1. – №. 2. – С. 237-240.
110. Taynton P., Yu K., Shoemaker R.K. et al. Heat or Water Driven Malleability in a Highly Recyclable Covalent Network Polymer // *Advanced materials*. – 2014. – Т. 26. – №. 23. – С. 3938-3942.
111. Dias J. M., Alvim-Ferraz M. C. M., Almeida M. F. et al. Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: a review // *Journal of environmental management*. – 2007. – Т. 85. – №. 4. – С. 833-846.
112. Datta J., Kopczyńska P. From polymer waste to potential main industrial products: Actual state of recycling and recovering // *Critical reviews in environmental science and technology*. – 2016. – Т. 46. – №. 10. – С. 905-946.
113. Tawiah P. O., Andoh P. Y., Agyei-Agyemang A. and Nyarko F. Characterization of recycled plastics for structural applications // *International Journal of Science and Technology*. – 2016. – Т. 5. – №. 6. – С. 259-267.
114. Plastics – the Facts 2015 An analysis of European plastics production, demand and waste data / [Электронный ресурс] Режим доступа: [https://www.plasticseurope.org/application/files/3715/1689/8308/2015plastics\\_the\\_facts\\_14122015.pdf](https://www.plasticseurope.org/application/files/3715/1689/8308/2015plastics_the_facts_14122015.pdf) (дата обращения: 28.01.2020).
115. Gourmelon G. Global plastic production rises, recycling lags / [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.plastic-resource-center.com/wp-content/uploads/2018/11/Global-Plastic-Production-RisesRecycling-Lags.pdf> (дата обращения: 28.01.2020).
116. Кравченко А. А. Об утилизации пластиковых отходов в России // *Международная научно-техническая конференция молодых ученых БГТУ им. В.Г. Шухова*. – 2017. – С. 706-712.

117. Гутник А. А. Использование отходов пластмассы в качестве вторичных материальных ресурсов: дис. на соиск. учен. степ. канд. тех. Наук: 20.03.01 / Гутник А. А.; Сибирский федеральный университет. - Красноярск: СФУ, 2019. – 150 с.
118. Bajus M., Hájeková E. Thermal cracking of the model seven components mixed plastics into oils/waxes // *Petroleum & Coal*. – 2010. – Т. 52. – №. 3. С.164-172.
119. Miandad R., Barakat M.A., Aburiazaiza A. S. et al. Catalytic pyrolysis of plastic waste: A review // *Process Safety and Environmental Protection*. – 2016. – Т. 102. – С. 822-838.
120. Mitani S., Lee S., Saito K. et al. Activation of coal tar derived needle coke with  $K_2CO_3$  into an active carbon of low surface area and its performance as unique electrode of electric double-layer capacitor // *Carbon*. – 2005. – Т. 43. – №. 14. – С. 2960-2967.
121. de Miguel S. R., Vilella J.I., Jablonski E.L. et al. Preparation of Pt catalysts supported on activated carbon felts (ACF) // *Applied Catalysis A: General*. – 2002. – Т. 232. – №. 1-2. – С. 237-246.
122. Alonso A., Ruiz V. N. G., Blanco C. et al. Activated carbon produced from Sasol-Lurgi gasifier pitch and its application as electrodes in supercapacitors // *Carbon*. – 2006. – Т. 44. – №. 3. – С. 441-446.
123. Schwartz T. J., O'Neill B. J., Shanks B. H. et al. Bridging the chemical and biological catalysis gap: challenges and outlooks for producing sustainable chemicals // *ACS Catalysis*. – 2014. – Т. 4. – №. 6. – С. 2060-2069.
124. Kyaw K. T., Hmwe C. S. S. Effect of various catalysts on fuel oil pyrolysis process of mixed plastic wastes // *International Journal of Advances in Engineering & Technology*. – 2015. – Т. 8. – №. 5. – С. 794-805.
125. Mays T. J. A new classification of pore sizes // *Studies in surface science and catalysis*. – 2007. – Т. 160. – С. 57-62.
126. Rafsanjani H., Jamshidi E. Kinetic study and mathematical modeling of coal char activation // *Chemical Engineering Journal*. - 2008. - Т. 140. - №. 1-3. - С.1-5.

127. Fei H. Модифицированная модель дискретных случайных пор, учитывающая эволюцию структуры пор для описания процесса сжигания угля в O<sub>2</sub> / CO<sub>2</sub> // Энергетика и топливо. - 2017. - Т. 31. - №. 12. - С. 14280-14287.
128. Díez N., Álvarez P., Granda M. et al. A novel approach for the production of chemically activated carbon fibers // Chemical Engineering Journal. – 2015. – Т. 260. – С. 463-468.
129. Zhai S., Jiang W., Wei L. et al. All-carbon solid-state yarn supercapacitors from activated carbon and carbon fibers for smart textiles // Materials Horizons. – 2015. – Т. 2. – №. 6. – С. 598-605.
130. Savova D., Apak E., Ekinci E. et al. Biomass conversion to carbon adsorbents and gas // Biomass and Bioenergy. – 2001. – Т. 21. – №. 2. – С. 133-142.
131. Marija M., Vukčević, Ana M. et al. Production of activated carbon derived from waste hemp (*Cannabis sativa*) fibers and its performance in pesticide adsorption // Microporous and Mesoporous Materials. – 2015. – Т. 214. – С. 156-165.
132. Girgis B. S., Yunis S. S., Soliman A. M. Characteristics of activated carbon from peanut hulls in relation to conditions of preparation // Materials Letters. – 2002. – Т. 57. – №. 1. – С. 164-172.
133. Yahya M. A., Al-Qodah Z., Ngah C. W. Z. Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2015. – Т. 46. – С. 218-235.
134. Nahil M. A., Williams P. T. Recycling of carbon fibre reinforced polymeric waste for the production of activated carbon fibres // Journal of Analytical and applied pyrolysis. – 2011. – Т. 91. – №. 1. – С. 67-75.
135. Bazargan A., Hui C. W., McKay G. Porous carbons from plastic waste // Porous Carbons–Hyperbranched Polymers–Polymer Solvation. – Springer, Cham, 2013. – С. 1-25.
136. Yang J., Jin Y. X. , Yu X. P., Yue Q. F. High surface area ordered mesoporous carbons from waste polyester: effective adsorbent for organic pollutants from

- aqueous solution // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. – 2017. – T. 83. – №. 2. – C. 413-421.
137. Gong J., Liu J., Chen X. et al. Converting real-world mixed waste plastics into porous carbon nanosheets with excellent performance in the adsorption of an organic dye from wastewater // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2015. – T. 3. – №. 1. – C. 341-351.
138. Liang K., Liu L., Wang W., et al. Conversion of waste plastic into ordered mesoporous carbon for electrochemical applications // *Journal of Materials Research*. – 2019. – T. 34. – №. 6. – C. 941-949.
139. Irina G., Yakov V., Alexandr S., Darya D. Applied Problems of Selecting Synthetic Polymer Waste as Raw Material For Production of Active Carbon // *Nature Environment and Pollution Technology*. – 2017. – T. 16. – №. 4. – C. 1175-1181.
140. Al-Rahbi A. S., Williams P. T. Production of activated carbons from waste tyres for low temperature NO<sub>x</sub> control // *Waste management*. – 2016. – T. 49. – C. 188-195.
141. Yahya M. A., Al-Qodah Z., Ngah C. W. Z. Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2015. – T. 46. – C. 218-235.
142. Mendoza-Carrasco R., Cuerda-Correa E. M., Alexandre-Franco M. F. et al. Preparation of high-quality activated carbon from polyethyleneterephthalate (PET) bottle waste. Its use in the removal of pollutants in aqueous solution // *Journal of environmental management*. – 2016. – T. 181. – C. 522-535.
143. Castro C., Viau L., Andrade J. T. et al. Mesoporous activated carbon from polyethyleneterephthalate (PET) waste: pollutant adsorption in aqueous solution // *New Journal of Chemistry*. – 2018. – T. 42. – №. 17. – C. 14612-14619.
144. Wu M., Zha Q., Qiu J. S. et al. Preparation and characterization of porous carbons from PAN-based preoxidized cloth by KOH activation // *Carbon*. – 2004. – T. 42. – №. 1. – C. 205-210.

145. Yusof N., Ismail A. F. Post spinning and pyrolysis processes of polyacrylonitrile (PAN)-based carbon fiber and activated carbon fiber: A review // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2012. – T. 93. – C. 1-13.
146. Wen Y., Wen X., Wenelska K. et al. Novel strategy for preparation of highly porous carbon sheets derived from polystyrene for supercapacitors // *Diamond and Related Materials*. – 2019. – T. 95. – C. 5-13.
147. Zhang Y., Shen Z., Yu Y. et al. Porous carbon derived from waste polystyrene foam for supercapacitor // *Journal of materials science*. – 2018. – T. 53. – №. 17. – C. 12115-12122.
148. Zhang L., Xu Z. C, H, Cl, and in element cycle in wastes: vacuum pyrolysis of PVC plastic to recover indium in LCD panels and prepare carbon coating // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. – 2017. – T. 5. – №. 10. – C. 8918-8929.
149. Hayashi J., Yamamoto N., Horikawa T. et al. Preparation and characterization of high-specific-surface-area activated carbons from K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-treated waste polyurethane // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2005. – T. 281. – №. 2. – C. 437-443.
150. Wu C., Nahil M. A., Miskolczi N. et al. Processing real-world waste plastics by pyrolysis-reforming for hydrogen and high-value carbon nanotubes // *Environmental science & technology*. – 2013. – T. 48. – №. 1. – C. 819-826.
151. Zhuo C., Hall B., Richter H. et al. Synthesis of carbon nanotubes by sequential pyrolysis and combustion of polyethylene // *Carbon*. – 2010. – T. 48. – №. 14. – C. 4024-4034.
152. Pol V. G., Thackeray M. M. Spherical carbon particles and carbon nanotubes prepared by autogenic reactions: Evaluation as anodes in lithium electrochemical cells // *Energy & Environmental Science*. – 2011. – T. 4. – №. 5. – C. 1904-1912.
153. Wang J., Kaskel S. KOH activation of carbon-based materials for energy storage // *Journal of Materials Chemistry*. – 2012. – T. 22. – №. 45. – C. 23710-23725.
154. Gong X. J., Li W. G., Wang G. Z. et al. Characterization and performance evaluation of an innovative mesoporous activated carbon used for drinking water

- purification in comparison with commercial carbons // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2015. – Т. 22. – №. 17. – С. 13291-13304.
155. Djilani C., Zaghdoudi R., Faycal D. et al. Adsorption of dyes on activated carbon prepared from apricot stones and commercial activated carbon // *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. – 2015. – Т. 53. – С. 112-121.
156. Seow T. W. Removal of dye by adsorption: a review // *International Journal of Applied Engineering Research*. – 2016. – Т. 11. – №. 4. – С. 2675-2679.
157. Kołodyńska D., Krukowska J., Thomas P. Comparison of sorption and desorption studies of heavy metal ions from biochar and commercial active carbon // *Chemical Engineering Journal*. – 2017. – Т. 307. – С. 353-363.
158. Kumar P. S., Varjani S. J., Suganya S. Treatment of dye wastewater using an ultrasonic aided nanoparticle stacked activated carbon: kinetic and isotherm modelling // *Bioresource technology*. – 2018. – Т. 250. – С. 716-722.
159. Mittal A., Mittal J., Malviya A. et al. Decoloration treatment of a hazardous triarylmethane dye, Light Green SF (Yellowish) by waste material adsorbents // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2010. – Т. 342. – №. 2. – С. 518-527.
160. Mittal A., Kaur D., Malviya A. et al. Adsorption studies on the removal of coloring agent phenol red from wastewater using waste materials as adsorbents // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2009. – Т. 337. – №. 2. – С. 345-354.
161. Robati D., Mirza B., Rajabi M. et al. Removal of hazardous dyes-BR 12 and methyl orange using graphene oxide as an adsorbent from aqueous phase // *Chemical Engineering Journal*. – 2016. – Т. 284. – С. 687-697.
162. Nekouei F., Nekouei S., Tyagi I. et al. Kinetic, thermodynamic and isotherm studies for acid blue 129 removal from liquids using copper oxide nanoparticle-modified activated carbon as a novel adsorbent // *Journal of Molecular Liquids*. – 2015. – Т. 201. – С. 124-133.
163. Авдеева М.А., Луферчик Я.С. Анализ технологий современных адсорбентов [Электронный ресурс] Режим доступа <https://bit.ly/2Rblz13> (дата обращения: 12.01.2020).

164. Лукин В.Д., Анципович И. С. Регенерация адсорбентов. Л.: Химия, 1983. - 216 с.
165. Мухин В.М., Тарасов А.В., Клушин В.Н. Активные угли России. - М.: Металлургия, 2000. - 352 с.
166. Железина Г. Ф. Конструкционные и функциональные органопластики нового поколения // Труды ВИАМ. 2013. №4. [Электронный ресурс] Режим доступа: <https://cyberleninka.ru/article/n/konstruktsionnye-i-funktsionalnye-organoplastiki-novogo-pokoleniya> (дата обращения: 28.01.2020).
167. Zubakhin N.P., Klushin V.N., Starostin K.G. et al. Purification of Coke-Plant Waste by Carbon Adsorbents // Coke and Chemistry. - 2015, vol. 58, №. 2, p. 75-78.
168. Зубахин Н.П. Термографическая оценка условий карбонизации компонентов шихты для коксования Московского коксогазового завода как сырья для производства углеродных адсорбентов / Н.П. Зубахин и др. // VII международной научно-практической конференции «Рециклинг, переработка отходов и чистые технологии». - М.: ФГУП «Институт «Гинцветмет», 2011. - С. 86-93.
169. Клушин В.Н. Перспективные решения в области переработки каменноугольного сырья и производственных отходов на активные угли / В.Н. Клушин и др. // X Международной научно-практич. конференции «Рециклинг, переработка отходов и чистые технологии». - М.: ФГУП «Институт «Гинцветмет», 2014. - С. 26-30.
170. ГОСТ 12597-67 / Сорбенты. Метод определения массовой доли воды в активных углях и катализаторах на их основе.
171. ГОСТ 17219-71 / Угли активные. Метод определения суммарного объема пор по воде.
172. ГОСТ 16188-70 / Сорбенты. Метод определения прочности при истирании.
173. ГОСТ 6217-74 / Уголь активный древесный дробленый. Технические условия.

174. Abdoul N. R. Composite activated carbon from plastic waste and lignocellulosic waste materials / Abdoul N. R., Abdellaziz B., Isaac B. N. // International Research Journal of Natural and Applied Sciences. – 2015. - Vol.2, Issue11. - P. 20-32.
175. Лурье Ю.Ю. Химический анализ производственных сточных вод / Ю.Ю. Лурье, А.И. Рыбникова. - М.: Химия, 1974. – 336 с.
176. Наинг Л. С. Переработка отходов древесины железного дерева в активные угли: дис. на соиск. учен. степ. канд. тех. наук: 05.17.07 / Наинг Л. С.; РХТУ им. Д.И. Менделеева. – Москва: Б.и., 2019. – 150 с.
177. Feng N. Surface modification of recycled carbon fiber and its reinforcement effect on nylon-6 composites: Mechanical properties, morphology and crystallization behaviors. / Feng N., Wang X., Wu D. // Current Applied Physics. – 2013. - Vol. 13, Issue 9. - P. 2038–2050.
178. Шибряева Л.С. Термоокислительная деструкция композиции на основе эпоксидного олигомера. / Л.С. Шибряева, И.Ю Горбунова., М.Л. Кербер // Химическая физика. - 2014. - Т. 33. №9. - С. 65–77.
179. Кодолов В.И. Горючесть и огнестойкость полимерных материалов / В.И. Кодолов. - М.: Химия, 1976. - 126 с.
180. Кудрявцев Г.И., Жмаева И.В. Органические волокна — армирующие материалы // Журнал Всесоюзного химического общества. -1978. Т. 34. - № 3. - С. 253-258.
181. Петров А.В., Дориомедов М.С., Скрипачев С.Ю. Зарубежный опыт развития производства изделий с использованием вторично переработанных полимерных композиционных материалов (обзор) // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2015. №12. Ст. 12. [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 22.01.2020).
182. Термический и окислительный пиролиз топлив и высокополимерных материалов[Текст]: сб. статей АН СССР. М-во угольной промышленности

- СССР. Институт горючих ископаемых / И. Л. Фарберов и др. - М.: Наука, 1966. – 215 с.
183. Захаров А.К. К вопросу о кинетике процесса термического разложения углепластиков / А.К. Захаров // Химия и технология углеродистых материалов. - Труды МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1979. - Вып. 105-й. - С. 101-102.
184. Храмова Г.Б. Разработка технологии получения активных углей из отходов органопластиков: дис. на соиск. учен. степ. канд. тех. наук: 11.00.11 / Храмова Г.Б.; МХТИ им. Д.И. Менделеева. Москва: Б.и., 1992. – 132 с.
185. Мухин В. М. Производство и применение углеродных адсорбентов: учеб. пособие / В. М. Мухин, В. Н. Клушин. – М.: Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, 2012. - 308 с.
186. Вячеславов А.С. Определение площади поверхности и пористости материалов методом сорбции газов: учеб. пособие / А.С. Вячеславов, М. Ефремова. - М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2011. - 65 с.
187. Мухин В. М., Чебыкин В. В., Галкин Е. А., и др. Активные угли. Эластичные сорбенты. Катализаторы, осушители и химические поглотители на их основе: Каталог / Под общ. ред. В. М. Мухина. – М.: Издательский дом «Руда и металлы», 2003. – 208 с.
188. Адсорбция паров летучих растворителей [Электронный ресурс] Режим доступа: <https://bit.ly/35touJs> (дата обращения: 08.02.2020).
189. Кельцев А.В. Исследование процесса очистки сточных вод коксохимического производства углеродистыми сорбентами: автореф. дис. на соиск. учен. степ. канд. тех. наук / Кельцев А.В.; МХТИ им. Д.И. Менделеева. Москва: Б.и., 1977. – 16 с.
190. Зубахин Н.П. Условия и особенности очистки стоков коксохимического производства углеродными адсорбентами / Н.П. Зубахин., В.Н. Клушин., К.Г. Старостин и др. // Кокс и химия. – 2015. - № 2. - с. 39-43.

191. Нистратов А.В., Клушин В.Н., Мухин В.М., Колесников А.В., Беккерова Ю.В. Особенности доочистки сточных вод гальванических производств от дизельного топлива современными активными углями. Сорбционные и хроматографические процессы. - 2014. - № 1. - С. 96-103.
192. Справочник по композиционным материалам: в 2-х кн. Кн1. / Под ред. Дж. Любина. - М.: Машиностроение, 1988 - с. 418-431.
193. Ветошкин А.Г. Процессы инженерной защиты окружающей среды (теоретические основы): Учебное пособие. - Пенза: Изд-во Пенз. гос. ун-та, 2004. - 325 с.
194. Анализ состояния водной среды с помощью метода газовой хроматографии [Электронный ресурс] режим доступа: <https://ria-stk.ru/mos/adetail.php?ID=8250> (дата обращения: 08.02.2020).
195. Hotová G., Slovák V., Zelenka T. et al. The role of the oxygen functional groups in adsorption of copper (II) on carbon surface // Science of The Total Environment. [Электронный ресурс] Режим доступа: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135436> (дата обращения 22.01.2020).
196. Келбалиев Г.И., Сулейманов Г.З., Шекилиев Ф.И. и др. Технология очистки нефтяных сточных вод // Azerbaijan Chemical Journal. 2016. №4. С. 1-4.
197. Клушин В.Н., Мухин В.М., Ву Ким Лонг, Нистратов А.В. Способ получения активного угля. Патент РФ № 2700067, опубл. 12.09.2019. Бил. № 26.
198. ТЕС-Холдинг. Химическое сырье и реагенты [Электронный ресурс] Режим доступа: <https://74tes.ru/> (дата обращения: 25.02.2020).
199. Единые нормы амортизационных отчислений на полное восстановление основных фондов народного хозяйства СССР (утв. постановлением СМ СССР от 22 октября 1990 г. N 1072) [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.ocenchik.ru/docs/661.html> (дата обращения: 05.03.2020).
200. АДВ-Сервис [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://droblenie-pressovanie.ru/izmelchitel-porolonapenoplastaizolona-vs-41/> (дата обращения: 05.03.2020).

201. Ленточная сушилка в России [Электронный ресурс] Режим доступа: <https://flagma.ru/lentochnaya-sushilka-so1400537-1.html> (дата обращения: 05.03.2020).
202. Экструдер [Электронный ресурс] Режим доступа: <https://www.pulscen.ru/price/050811-yekstruder> (дата обращения: 05.03.2020).
203. Барабанная электропечь [Электронный ресурс] Режим доступа: [http://www.uralelectropech.ru/products/baraban\\_prohod/](http://www.uralelectropech.ru/products/baraban_prohod/) (дата обращения: 05.03.2020).
204. Охладитель творога [Электронный ресурс] Режим доступа: <https://agroserver.ru/b/okhladitel-tvoroga-1087362.htm> (дата обращения: 05.03.2020).
205. Емкости пластиковые [Электронный ресурс] Режим доступа: <https://euoplast-ltd.ru/emkosti/> (дата обращения: 05.03.2020).
206. Котлы-утилизаторы в Москве [Электронный ресурс] Режим доступа: <https://moskva.tiu.ru/Kotly-utilizatory.html/> (дата обращения: 05.03.2020).