

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

На правах рукописи

Мьят Мин Тху

**Разработка активных углей из отходов возделывания
хлопчатника Республики Союз Мьянма**

по специальности 03.02.08 Экология (химические технологии)
(технические науки)

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук,
профессор Клушин В.Н.

Москва – 2021

Содержание

	Введение.....	5
1	Литературный обзор.....	10
	1.1 Общая информация об активных углях.....	10
	1.1.1 Активные угли как адсорбенты.....	10
	1.1.2 Сырьевая база.....	11
	1.1.3 Номенклатура и пористая структура	11
	1.1.4 Способы производства и сферы применения.....	13
	1.1.5 Обеспечение цикличного использования	14
	1.2 Выращивание хлопчатника и производство хлопка в Мьянме.....	14
	1.2.1 Роль хлопкового производства в экономике страны.....	15
	1.2.2 Особенности возделывания хлопчатника	16
	1.2.3 Приемы и направления использования гуза-пай.....	17
	Биотермическая переработка	18
	Переработка в пищевые и кормовые продукты	20
	Переработка в строительные изделия и топливные брикеты....	21
	Свидетельства возможности переработки газа-пай на активные угли.....	22
	1.3 Основы технологии переработки растительных отходов на углеродные адсорбенты и сопутствующие продукты	22
	1.3.1 Потенциал растительных отходов как сырья для производства углеродных адсорбентов.....	22
	1.3.2 Арсенал имеющихся технических решений	22
	1.4 Выводы.....	40
	1.5 Задачи исследования.....	40
2	Объекты и методы исследования.....	42
	2.1 Объекты исследования.....	42
	2.1.1 Характеристика сырья.....	42
	2.1.2 Целевые и побочные продукты пиролиза сырья и активации его карбонизата водяным паром.....	45
	2.1.3 Сточная вода с территории коксохимического производства АО «Москокс».....	45
	2.1.4 Другие жидкофазные объекты.....	46
	2.1.5 Паровоздушные смеси н-бутанола.....	46
	2.1.6 Модельные системы, на базе которых исследована эффективность использования полученного активного угля как агента детоксикации почв, загрязненных остатками пестицидов	47
	2.2 Экспериментальные установки и способы выполнения исследований с их использованием.....	47
	2.2.1 Установка для изучения процессов пиролиза сырья.....	47
	2.2.2 Установка для изучения процессов активации продукта пиролиза гуза-пай водяным паром.....	48

2.2.3	Установка изучения кинетики и равновесия в системе «паровоздушная смесь – активный уголь».....	49
2.2.4	Термографические исследования.....	50
2.2.5	Контакт и разделение фаз при оценке растворимости в воде углеродных поглотителей и углеадсорбционной обработке жидких сред	51
2.3	Аналитические средства и методики.....	51
2.3.1	Определение элементного состава.....	51
2.3.2	Определение содержания влаги.....	51
2.3.3	Определение содержания золы.....	51
2.3.4	Определение суммарного объема пор.....	51
2.3.5	Определения объёмов сорбирующих пор	51
2.3.6	Определение прочности при истирании.....	52
2.3.7	Определение сорбционной активности по йоду	52
2.3.8	Определение сорбционной активности по метиленовому голубому.....	52
2.3.9	Газохроматографическое определение органического углерода (ОУ) в сточной воде.....	52
2.3.10	Метод низкотемпературной адсорбции азота.....	52
3	Экспериментальные результаты и их обсуждение.....	53
3.1	Термографические исследования	53
3.2	Изучение рациональных условий пиролиза сырья.....	55
3.3	Исследование рациональных условий активации карбонизата гуза-паи водяным паром	62
3.4	Оценка эксплуатационных свойств целевых и побочных продуктов термической переработки гуза-паи.....	68
3.4.1	Оценка выщелачивания в воде углеродных адсорбентов.....	68
3.4.2	К оценке ионообменной способности полученных углеродных адсорбентов.....	69
3.4.3	Оценка способности активного угля на базе гуза-паи к извлечению паров углеводородов из их смесей с воздухом.....	70
3.4.4	Оценка способности углеродных адсорбентов на базе гуза-паи к фиксации плавающих пленочных нефтепродуктов.....	73
3.4.5	Оценка способности активного угля, полученного из гуза-паи, к очистке многокомпонентных сточных вод.....	76
3.4.6	Оценка способности активного угля на базе гуза-паи к очистке почвы от остатков гербицидов	77
3.4.7	Исследование конденсатов процессов пиролиза и активации... ..	79
3.4.8	Неконденсируемые газы операций пиролиза и активации.....	80
3.4.9	Результаты исследования пористой структуры методом низкотемпературной адсорбции азота.....	80
3.4.10	Результаты оценки целесообразности переработки гуза-паи на активные угли путем химической активации.....	82

4	Аспекты гипотетической реализации разработанной технологии	84
4.1	Принципиальная аппаратурно-технологическая схема.....	84
4.2	Описание предлагаемой технологии.....	85
4.3	Примерное технико-экономическое обоснование.....	86
4.3.1	Общие подходы и предпосылки, используемые для выполнения расчетов.....	86
4.3.2	Оценка других показателей.....	88
4.3.3	Результаты технико-экономической оценки производства 100 т в год активного угля на базе гуза-пай.....	91
4.4	К ориентировочной оценке ущерба от загрязнения поверхности почвы полевыми остатками возделывания хлопчатника.....	92
	Выводы.....	95
	Список литературных источников.....	96

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Интенсивно развивающееся индустриальное производство Республики Союз Мьянма – государства с преобладанием в растущей экономике аграрного сектора сопряжено с увеличением экологических проблем защиты биосферы от негативного воздействия производственных сточных вод, выбросов в атмосферу и твердых отходов. Решение этих проблем в существенной степени связано с использованием пористых углеродных адсорбентов (активных углей). Эти материалы способны при контакте с названными объектами к эффективной фиксации содержащихся в них токсичных органических примесей, тем самым обеспечивая их глубокое обезвреживание и очистку. Однако Мьянма, многочисленные предприятия которой испытывают острую нужду в активных (активированных) углях, практически не располагает собственными их производствами, удовлетворению же потребностей в этих адсорбентах препятствуют высокие цены на них на мировом рынке.

Наряду с этим сырьевую базу предприятий легкой, текстильной отраслей промышленности страны характеризует наличие крупнотоннажных отходов растительной природы, не находящих масштабного эффективного использования, но способных, судя по имеющимся публикациям, служить основой для производства названных адсорбентов. К числу таких отходов принадлежит, в частности, гуза-пая – полевые остатки уборки урожая хлопчатника в виде стеблей и корневищ растений.

Республика Союз Мьянма не является лидером мирового производства хлопка и даже не входит в десятку основных его производителей, хотя и возделывает хлопчатник с целью экспорта и для собственных нужд в значительных масштабах. С гуза-пая, запахиваемой в почву, от вегетации к вегетации хлопчатника может передаваться ряд грибковых заболеваний, весьма опасных и пагубных для урожая этой технической культуры, как сырьевой базы предприятий легкой, текстильной отраслей промышленности. Учет данного обстоятельства связан с затратными и экологически небезопасными операциями сбора, своевременного удаления с плантаций и упряднения (захоронением, сжиганием) этих отходов.

Таким образом, в Республике Союз Мьянма весьма актуальны проблемы научного обоснования принципов и разработки методов инженерной защиты территорий естественных и искусственных экосистем от воздействия предприятий легкой, текстильной отраслей промышленности.

Реализация собственного производства адсорбентов на базе дешевых отходов возобновляемого растительного сырья потенциально может способствовать решению двуединой экологической проблемы вовлечения в материальный оборот мало утилизируемых отходов с получением углеродных адсорбентов, ориентированных на решение ансамбля природоохранных задач национальных производств. В этой связи важны организация и выполнение исследований,

связанных с эффективной переработкой образующихся на плантациях Мьянмы отходов гуза-паи.

Состояние освоенности предмета исследования

Источники доступной научно-технической информации свидетельствуют о возможности применения значительного числа приемов утилизации гуза-паи, среди которых большинство ориентировано на привлечение ряда технологий производства на ее основе изделий строительного назначения. Среди других предложений особенный интерес вызывают сообщения о возможности переработки гуза-паи на активные угли, могущие представлять собой достаточно ценные и широко востребованные продукты. Однако сколько-либо детальные литературные указания по поводу целесообразности и эффективности использования гуза-паи для получения активных углей в доступной литературе весьма скромны, а в части этого отхода возделывания хлопка на плантациях Мьянмы автором не обнаружены.

Эти обстоятельства указывают на необходимость проведения комплекса исследований, ориентированных на установление пригодности названных отходов для получения углеродных адсорбентов путем их переработки по наиболее рациональной и доступной для реализации в стране технологии пиролиза данного сырья с последующей активацией его науглероженных остатков водяным паром.

Цель исследования – разработка систем управления отходами производства и потребления сырьевой базы предприятий легкой, текстильной отраслей промышленности при использовании крупнотоннажных полевых остатков гуза-паи, образующихся на плантациях возделывания хлопчатника Мьянмы, для получения эффективных углеродных адсорбентов.

Для достижения данной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

- исследовать влияние отходов сырьевой базы и абиотических факторов технологических процессов получения продукции легкой и текстильной отраслей промышленности на окружающую среду естественных и искусственных экосистем с целью минимизации антропогенного воздействия;
- разработать научно-технические основы переработки крупнотоннажных отходов гуза-паи для получения адсорбентов, используемых для инженерной защиты территорий естественных и искусственных экосистем;
- определить основные технологические параметры ключевых стадий получения адсорбентов на основе отходов сырьевой базы легкой и текстильной промышленности;
- оценить результаты прикладного использования полученных углеродных адсорбентов при обработке ряда сред и потоков, загрязненных токсичными органическими примесями;
- обосновать аппаратурно-технологическую схему процесса получения адсорбента, и разработать её ориентировочное технико-экономическое обоснование.

Научная новизна. В работе впервые:

- показана возможность использования крупнотоннажных отходов сырьевой базы легкой и текстильной отраслей промышленности – гуза-паи, образующихся на территории Мьянмы, для инженерной защиты естественных и искусственных экосистем;
- обоснована совокупность технологических основ получения новых агентов эффективной углеадсорбционной очистки и обезвреживания жидкофазных потоков в виде производственных сточных вод, технологических сред и почвенных растворов;
- определены значения управляющих параметров операций пиролиза гуза-паи и активации водяным паром карбонизата, полученного из этого отхода, установлены закономерности их влияния на выход, пористую структуру и поглонительную способность целевых продуктов;
- выявлены особенности реализации, кинетические и равновесные зависимости процессов очистки и обезвреживания производственных сбросов – сточных вод, водных технологических и почвенных растворов, загрязненных опасными органическими примесями, углеродными адсорбентами, полученными из гуза-паи, при инженерной защите естественных экосистем;
- обоснована повышенная способность активных углей на базе гуза-паи к детоксикации почв сельскохозяйственных угодий, содержащих остатки гербицида атразина (майазина) при инженерной защите искусственных экосистем;
- Разработанные технологические решения защищены патентом Российской Федерации.

Практическая значимость:

- разработаны технические решения минимизации антропогенного воздействия отходов сырьевой базы и абиотических факторов технологических процессов получения продукции легкой, текстильной отраслей промышленности на окружающую среду естественных и искусственных экосистем Мьянмы;
- расширены представления о сырьевой базе производства углеродных адсорбентов и условиях их получения, вносящие вклад в эту область научно-технических знаний.

Положения, выносимые на защиту:

- итоги исследования минимизации влияния абиотических факторов технологических процессов и предприятий легкой, текстильной отраслей промышленности на окружающую среду в естественных и искусственных условиях;
- научно-технические основы производства новых углеродных адсорбентов, полученных термической переработкой полевых остатков возделывания хлопчатника (гуза-паи) по схеме пиролиза и активации его карбонизированных продуктов водяным паром;

- результаты термографических исследований образцов гуза-паи и полученного из нее карбонизата в атмосферах азота и воздуха;
- закономерности влияния значений управляющих параметров на структурно-адсорбционные характеристики и выход целевых продуктов пиролиза сырья и активации его карбонизата водяным паром;
- условия реализации стадий пиролиза и активации, обеспечивающие получение адсорбентов с заданными свойствами;
- значения технических характеристик, целевых и побочных продуктов термической переработки гуза-паи на углеродные адсорбенты;
- кинетические и равновесные закономерности процессов очистки и обезвреживания ряда газовых и жидкофазных объектов полученными углеродными адсорбентами;
- принципиальная технология переработки гуза-паи на активные угли и ее аппаратное оформление;
- технико-экономическое обоснование производства 100 т в год активных углей согласно разработанной технологии и результаты оценки предотвращаемого ущерба, при реализации этого производства и использовании его продукции при возделывании данной технической культуры.

Личный вклад автора

Автором осуществлены поиск и анализ литературных источников, информация которых положена в основу аналитического обзора по теме работы, подготовка сырья к исследованиям, монтаж экспериментальных установок, их оснащение средствами управления и контроля рабочих параметров и отладка; выполнен необходимый объем исследований, направленных на установление рациональных условий переработки гуза-паи на углеродные адсорбенты, оценены технические характеристики этих поглотителей и эффективность их использования в решении задач защиты биосферы от негативного воздействия производственных выбросов и сбросов.

Апробация результатов исследования

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

Публикации

Основные положения диссертации отражены в 9-ти публикациях автора в трудах названных конференций, 3-х статьях в рецензируемых журналах перечня ВАК, патенте РФ и статье в издании, индексируемом в международных базах данных. Все публикации выполнены в соавторстве.

Концепция и методы исследования

Методология и концепция работы обусловлены государственными задачами республики Союз Мьянма – необходимостью изыскания и разработки эффективных направлений использования отходов ее сельскохозяйственного сектора наряду с итогами выполненного литературного обзора. Представительный образец гуза-пай для выполнения исследований отобран на одной из плантаций республики. Его анализ, как и таковой продуктов переработки сырья, выполнен с использованием дериватографии, низкотемпературной адсорбции азота, сканирующей электронной микроскопии и традиционных методов оценки их технических показателей, основанных на гравиметрии (включая высокочувствительную с весами Мак-Бена) и приемах объемного анализа. Результаты работы по мере их получения представлялись и обсуждались на профильных конференциях, обобщались в виде публикаций в централизованных изданиях. Закономерности термического воздействия на сырье и целевой продукт его пиролиза изучены на экспериментальных установках лабораторных масштабов, оснащенных соответствующими средствами управления и контроля.

Характер достоверности результатов исследования

Получение основного объема экспериментальных результатов выполненного исследования сопряжено с операциями взвешивания на аналитических весах изучаемых материалов, использованием приборов центра коллективного пользования и кафедры промышленной экологии РХТУ имени Д.И. Менделеева, а также аналитических методик, являющихся в их большинстве соответствующими государственными стандартами. Допущенные экспериментальные погрешности, определяющие точность и достоверность выполненных определений, находились в границах 0,6-14,8 % от средних величин, что соответствует информации, имеющейся в научно-технической литературе, и обусловлено особенностями сырья и оборудования, использованного для его термической переработки.

Структура и объем диссертации

Работа включает введение, 4 главы, выводы и список использованных источников информации из 137 позиций (в том числе 29 англоязычных), изложена на 107 страницах, содержит 36 таблиц и 46 рисунков.

1. Литературный обзор

В рамках темы настоящего исследования рационально рассмотрение активных углей и других углеродных адсорбентов, как агентов широкого использования в решении, прежде всего, ансамбля задач защиты окружающей среды от опасных производственных выбросов и сбросов с анализом сырьевых источников для их получения, представляющих собой достаточно крупнотоннажные отходы возделывания и переработки сельскохозяйственной растительной продукции технического и пищевого профиля, и выявлением приемов и условий указанного получения с кругом сопряженных с ними вопросов.

1.1. Общая информация об активных углях

1.1.1. Активные угли как адсорбенты

Активные (активированные) угли, входящие в широкий круг углеграфитовых материалов, принадлежат к группе графитовых тел и являются разновидностью микрокристаллического углерода несовершенной структуры, к которой относят сажу и другие продукты термической деструкции различных веществ органической природы [1-3]. Наличие развитой удельной (на единицу массы или объема) поверхности, обусловленной присутствием в каждом фрагменте активного угля многочисленных микропустот (щелей или пор различных форм и размеров), определяет их поглотительную способность физической природы в отношении молекул множества органических веществ, находящихся в газовой фазе или в растворах.

Высококачественные активные угли с зольностью 0,1-0,2 % масс. практически не содержат примесей, состоя согласно [4] на 87-97 % по массе из углерода. Это обстоятельство практически исключает вторичное загрязнение потоков и сред, обрабатываемых данными материалами. Рядовые же углеродные адсорбенты промышленного производства могут иметь содержание золы, достигающее 15 % масс. Наряду с этим такие продукты могут содержать водород, кислород, азот, серу и другие вещества, на поверхности присутствующие в виде кислородных и других соединений – так называемых основных и кислых функциональных групп, ответственных за химическую фиксацию (хемосорбцию), каталитическую и ионообменную способность активных углей [1, 6, 7].

В целом требования к российским коммерческим активным углям изложены в [8], а показатели многих из них охарактеризованы в [9].

Для эффективного удерживания обычными активированными углями ряда слабо адсорбируемых ими веществ (например, NH_3 , SO_2 , H_2S и других) их импрегнируют специальными химическими реагентами [10-13].

Уникальным свойством активных углей является их гидрофобность, а существенным недостатком – горючесть [1, 6, 7].

1.1.2. Сырьевая база

Активированные угли в промышленных масштабах в настоящее время получают из различных, обычно дешевых и широко доступных углеродсодержащих материалов органического происхождения в виде древесных отходов и углей, ископаемых углей и их производных (полукоксов), торфа и торфяного кокса, нефтяных коксов, скорлупы орехов кокосовой пальмы и грецких орехов, косточек абрикоса, маслин и некоторых других плодовых культур [14-16]. Наиболее качественными по эффективности использования считают активированные угли различных торговых марок, полученные из кокосовой скорлупы [17], хотя известны углеродные адсорбенты, превосходящие их по ряду практически важных характеристик [18]. В научно-технической литературе имеются сведения о возможности использования с этой целью многих других углеродсодержащих природных и синтетических материалов в виде асфальта, карбидов металлов, сажи, отходов разного рода типа мусора, осадков очистки сточных вод, летучей золы, изношенных резинотехнических изделий, компонентов твердых бытовых отходов, отходов производства поливинилхлорида и других синтетических полимеров [19-26], многочисленных разновидностей растительных отходов сельскохозяйственных производств, хотя широкого использования с названной целью такие материалы пока не нашли [27-33].

Значительный объем непрерывно растущей научно-технической информации, посвященной углеродным адсорбентам и широкому кругу сопряженных с ними вопросов, связан, очевидно, со стремлением к удешевлению и совершенствованию качества этой практически повсеместно используемой продукции.

1.1.3. Номенклатура и пористая структура

Единой четкой и всеобъемлющей классификации углеродных адсорбентов в настоящее время не предложено, их подразделяют по многочисленным принципам и признакам [1-3, 7, 34].

Так, например, в соответствии с типом сырья, из которого они получены, различают активированные угли на каменноугольной, древесной, торфяной, кокосовой и другой основе; согласно назначению подразделяют на осветляющие, рекуперационные, газовые, носители катализаторов и хемосорбентов; по физической форме среди активных углей выделяют порошковые, дробленые (в виде разноразмерных частиц неправильной формы), формованные прессованием и экструзионным способом цилиндрические гранулы, таблетки и брикеты различной формы, сферические глобулы, получаемые с использованием жидкостей, волокнистые тканые и нетканые материалы. Описания этих показателей и ряда других технических характеристик коммерческих активных углей приведены в различных каталогах, выставочных проспектах, в некоторых прайс-листах и на сайтах интернета [35-37].

Порошковые угли обычно представлены на 90 % и более частицами размером менее 0,1 мм. Как правило, их используют для очистки и осветления различных жидкостей, водоподготовки (углевания), обезвреживания хозяйственно-бытовых и промышленных сточных вод. После адсорбции порошковый уголь должен быть отделен от очищаемых жидкостей посредством фильтрации. Гранулированные угли в виде частиц размером 0,1-5 мм используют для очистки жидкостей (в основном воды), а такие с поперечниками 2-5 мм - для очистки воздуха и других газов.

Высокую удельную поверхность активных углей (500-1500 м²/г, иногда существенно больше [1, 34, 38] связывают с их развитой пористой структурой, представленной внутренними каналами различных размеров и форм, как это иллюстрируют данные рис. 1.

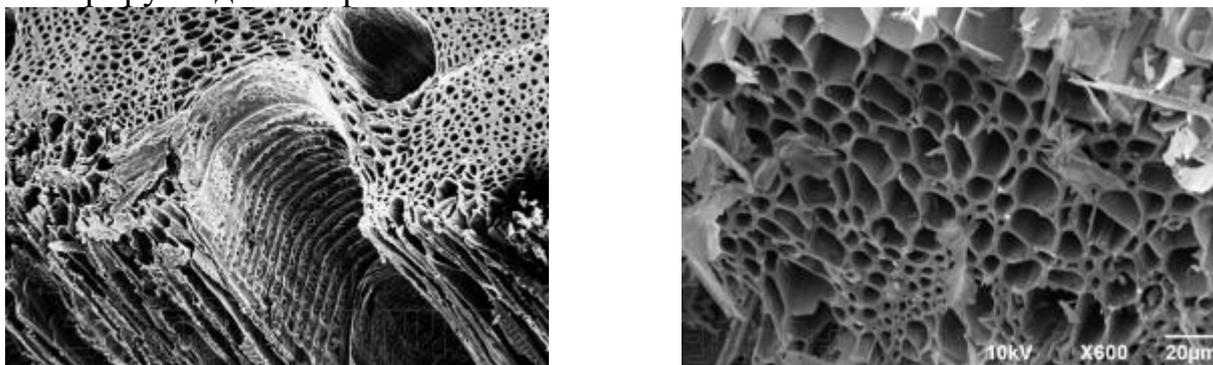


Рис. 1. Пористая структура активных углей на растительной основе под электронным микроскопом [39]

В обычных активных углях, как правило, существуют все разновидности пор. Для оценки их поперечников используют разные понятия и выражения. В частности, поры в активных углях различают по их линейным размерам x , выражающим полуширину для щелевидной модели пор или радиус для цилиндрической и сферической моделей [2, 3, 7]. Поры с величинами x менее 0,6-0,7 нм называют микропорами, выделяя иногда при этом супер-микропоры (0,6-0,7 < x < 1,5-1,6 нм), поры, характеризующиеся 1,5-1,6 < x < 100-200 нм, обозначают как мезопоры и, наконец, поры со значением x > 100-200 нм называют макропорами [9, 40].

Микро- и мезопоры обычно образуют большую часть поверхности активных углей и ответственны за определяющую долю их адсорбционной способности. Значения удельных объемов и величин удельной поверхности названных пор в углеродных адсорбентах наряду с описаниями механизмов переноса, поглощения и десорбции ими физически адсорбируемых целевых компонентов могут быть найдены в целом ряде работ [1-3, 7, 34].

Сырье оказывает определяющее влияние на пористую структуру получаемых активированных углей. Так, угли на базе скорлупы кокосовых орехов характеризует большая доля микропор, угли, получаемые на основе каменноугольного сырья, отличает большая доля мезопор, а большая доля макропор свойственна углям на основе древесины [41-43].

Адсорбция в микропорах активных углей (их удельный объем обычно находится в пределах 0,2-0,6 см³/г, а удельная поверхность составляет 800-1000 м²/г), соизмеримых по размерам с адсорбируемыми молекулами, протекает в основном по механизму объемного заполнения [2, 7], свойственного и адсорбции в промежуточных по размерам между микропорами и мезопорами супермикропорах (удельный объем 0,15-0,2 см³/г). Адсорбцию в мезопорах характеризует последовательное формирование на их стенках слоев адсорбируемых молекул (полимолекулярная адсорбция), завершаемое заполнением этих пор по механизму капиллярной конденсации. Обычным активным углям свойствен удельный объем мезопор 0,02-0,10 см³/г с удельной поверхностью 20-70 м²/г, хотя у осветляющих активных углей такие показатели могут достигать 0,7 см³/г и 200-450 м²/г соответственно. Макропоры с удельными величинами объема и поверхности 0,2-0,8 см³/г и 0,5-2,0 м²/г соответственно являются транспортными каналами поглощаемых или десорбируемых молекул, адсорбция в них в целом ничтожна.

На поверхности пор активных углей, как и любых твердых тел, существуют силы межмолекулярного притяжения (силы Ван-дер-Вальса), обуславливающие физическую адсорбцию. Наряду с этим между адсорбируемыми веществами и поверхностью активных углей могут возникать и химические взаимодействия, что называют хемосорбцией. В отличие от физической адсорбции, хемосорбция обуславливает изменение химических свойств поглощенного вещества и потому необратима [1-3, 7].

1.1.4. Способы производства и сферы применения

Ключевые переделы в производстве активированных углей связаны с термическими воздействиями на сырьевые материалы и целевые продукты их переработки. Практикуемые технологии достаточно детально освещены в работах [1-3, 7, 44]. В них используют печи различного устройства и принципов действия наряду с многочисленными видами разнопланового вспомогательного оборудования, охарактеризованного как в перечисленных работах, так и во многих других, включая патентные, источниках научно-технической информации [45-47].

Пиролизом естественных углеродсодержащих материалов получают зауглероженные (карбонизированные) продукты (карбонизаты) с обычно неудовлетворительными адсорбционными свойствами вследствие недостаточной доступности (раскрытости) пористой структуры и развитости удельной поверхности. Эти показатели увеличивают, подвергая карбонизаты или сырьевые материалы активации.

Парогазовую (физическую) активацию проводят, обрабатывая целевые продукты пиролиза сырья перегретым водяным паром, углекислым газом или их смесями при 700-900 °С и при более высоких температурах, иногда используя ограниченное количество воздуха. Активацию сопровождают потери материалом

углерода (обгар), обусловленные при использовании, например, водяного пара, протеканием реакций $C+H_2O = CO+H_2$ и $C+2H_2O = CO_2+2H_2$ [2, 3].

Химическую активацию проводят пиролизом обычно сырьевых материалов, предварительно обработанных наиболее часто растворами различных реагентов (солей, кислот, щелочей). Ее спецификой является необходимость отмывки целевых продуктов от избытка активирующих агентов, сопряженная с образованием часто проблемных сточных вод [1-3, 7].

Сфера использования активированных углей как адсорбентов в настоящее время настолько широка, что может быть сопоставлена с таковой воздуха и воды. Различные аспекты этого использования отражены в ряде монографий [2, 3, 7, 48] и многочисленных публикациях в широко известных специализированных средствах научно-технической информации, включая интернет.

1.1.5. Обеспечение цикличного использования

Цикличное (многократное) использование любого адсорбента в той или иной технологии напрямую связано с экономической эффективностью ее реализации. Физический характер адсорбции принципиально предопределяет возможность многократного (цикличного) использования адсорбента при восстановлении его поглотительной способности путем регенерации насыщенного поглотителя чаще всего при 100-400 °С различными приемами редуцирования давления или вакуумирования, нагревания и экстракции [45]. Стоимость такой регенерации теоретически оценивают в 50 % стоимости свежего (нового) коммерческого активного угля [49]. При этом наиболее распространено использование безопасного и обычно доступного водяного пара вследствие его высокой энтальпии.

Однако, в силу различных причин (удерживающая способность, каталитические и термические превращения и т.п.) адсорбенты утрачивают от цикла к циклу с различной интенсивностью свою поглотительную способность вплоть до практически полной потери активности. В таких случаях прибегают к реактивации отработанных адсорбентов по различным термическим технологиям, в том числе таковым, по существу, дублирующим технологии производства соответствующих коммерческих углей. Следует подчеркнуть, что реактивированные угли часто имеют большую удельную поверхность и более высокую реактивность, чем исходные, что связывают с формированием дополнительных пор, в том числе за счет закоксованных загрязняющих веществ, находящихся в отработанном угле. Меняется и структура пор: происходит увеличение их объема и размеров [2, 45].

1.2. Выращивание хлопчатника и производство хлопка в Мьянме

Хлопок представляет собой товарную техническую культуру, производимую во многих странах. Важную роль он играет и в экономике Мьянмы, где существуют четыре основные культуры - рис, бобовые, хлопок и

сахарный тростник, обеспечивающие продовольственную самодостаточность страны и значительные поступления иностранной валюты. Рис занимает 47 % или 5,5 млн. га посевных площадей, а хлопок – около 360 000 га (в 2009-2010 гг. 359416 га), в основном в центральной зоне страны, как это видно из рис. 2 [50]. Хлопок является традиционной культурой, выращиваемой в Мьянме, и основой производимого в стране волокна.

1.2.1. Роль хлопкового производства в экономике страны

Хлопковое волокно является основным сырьем для развития современной национальной текстильной промышленности, состоящей как из государственных, так и частных фабрик, а также из кустарного ткачества, производящего в основном традиционную одежду. С ростом популярности использования хлопкового масла для приготовления пищи и хлопкового жмыха в качестве корма для скота и рыболовства, хлопок все чаще признается и в качестве важной пищевой и кормовой культуры [51].

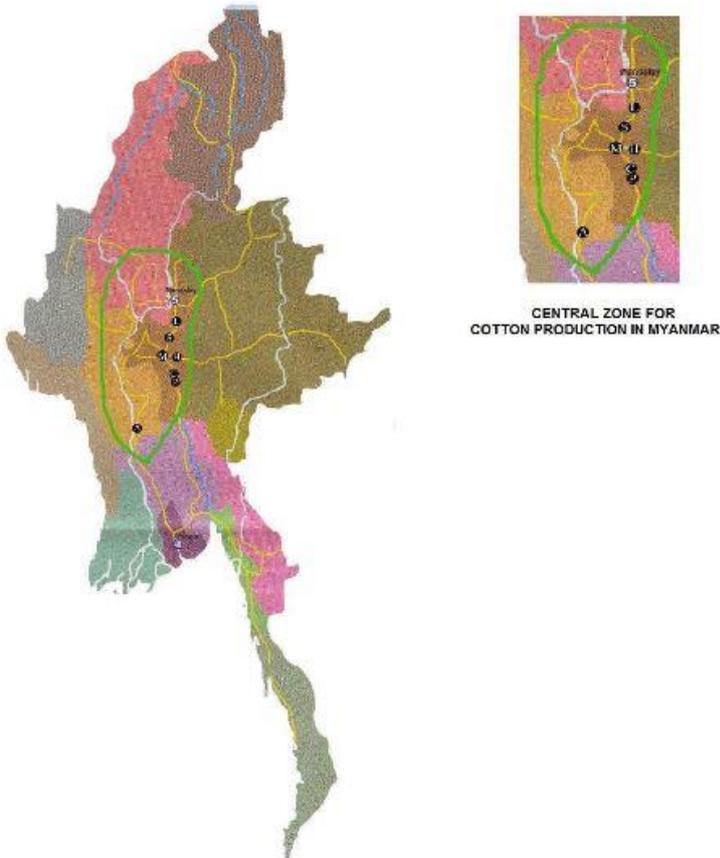


Рис. 2. Районы возделывания хлопчатника в Мьянме (здесь же расположены научно-исследовательские и опытно-конструкторские фермы хлопка)

Более полумиллиона человек в стране получают средства к существованию прямо или косвенно от хлопководства, уборки и переработки урожая хлопка, его побочных продуктов и торговли ими. Мьянма когда-то была крупной страной-экспортером хлопка в регионе. Однако с развитием и расширением национальной текстильной промышленности весь

производимый хлопок в настоящее время потребляется внутри страны [52]. Более того, согласно базе данных Организации Объединенных Наций COMTRADE по международной торговле, импорт хлопка Мьянмой, прогрессивно растущий в

последние годы, как это иллюстрирует рис. 3 [53], в 2018 году составил 186,85 млн. долл. США.

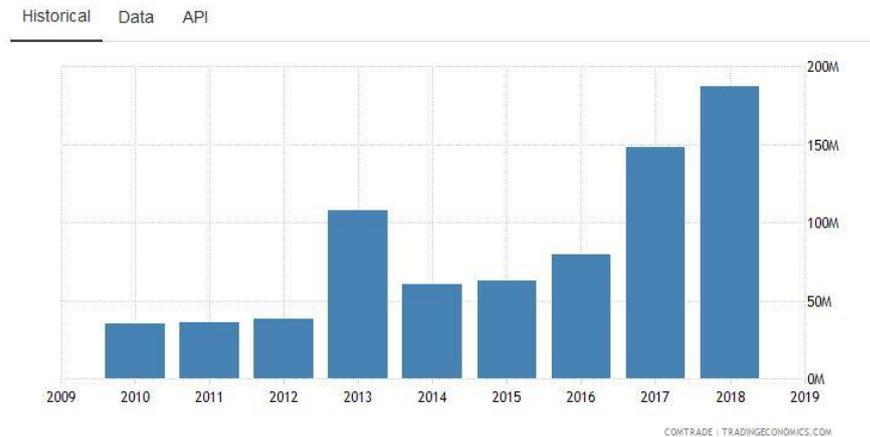


Рис. 3. Характер роста импорта хлопка Мьянмой в последнее десятилетие

1.2.2. Особенности возделывания хлопчатника

Хлопчатник выращивают между 37 градусами северной широты (на Украине) и 30 градусами южной широты (в Австралии) в теплом, безморозном, солнечном климате. Согласно [54] во всем мире его выращивают на территории более 33 млн. га, а ежегодный валовый сбор хлопка-сырца при средней урожайности 1,57 т/га превышает 45 млн. т.

Хлопчатник требует многих солнечных дней с температурой 16-35 °С. Основными странами-производителями хлопка являются США, Китай, Индия, Пакистан, Узбекистан, Бразилия, Австралия, Египет, Аргентина, Турция и Греция [52]. Хлопчатник относится к роду *Gossypium* семейства Мальвовых. Среди существующих различных его видов коммерческие сорта, выращиваемые в настоящее время в Мьянме, подразделяют на два ботанических вида: *Gossypium hirsutum*, широко известный как длинный штапельный хлопок, и *Gossypium arboretum*, представленный местными короткими штапельными сортами. Несмотря на то, что длинный штапельный хлопок был введен в культивирование только в начале 1960-х годов прошлого века, на его долю приходится 75 % нынешней площади хлопчатника, что объясняется его превосходством по урожайности и качеству волокна по сравнению с местными сортами хлопка [51]. В 2005-2006 годах сорта длинномерного штапельного хлопка покрывали почти 80 % общей площади плантаций [55].

Хлопок выращивают в течение трех сезонов, в значительной степени перекрывающих друг друга, главным образом как дождлюбивую культуру. Длинноштапельные сорта хлопчатника преимущественно выращивают в конце муссонного сезона, который длится с июля-августа (посев) до декабря-января (сбор) и в течение предшествующего сезона с февраля-марта (посев) до июня-июля (сбор). Короткоштапельные сорта хлопка и часть длинноштапельного хлопка выращивают в дождливый сезон муссонов с мая-июня (посев) по ноябрь-декабрь (сбор урожая) [51].

Производство хлопка в Мьянме за последние около 60 лет по данным [56] характеризует информация рис. 4 и 5.

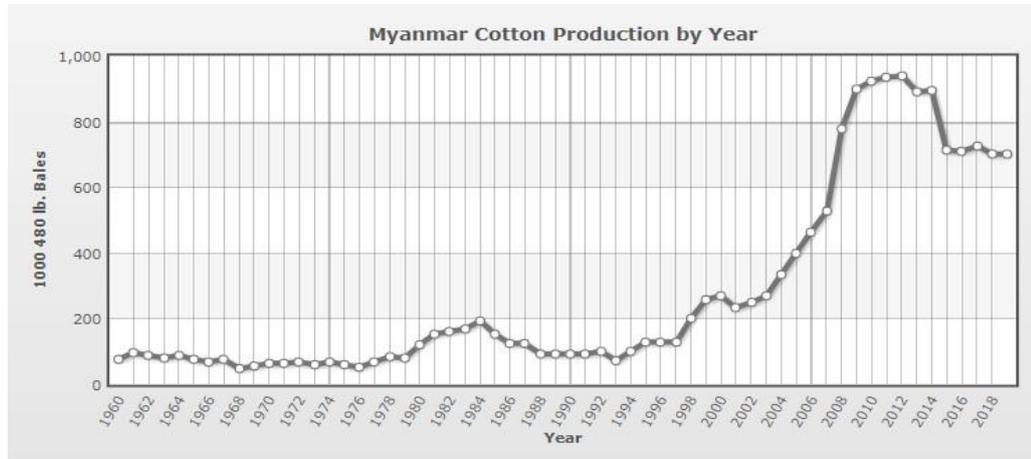


Рис. 4. Производство хлопка в Мьянме по годам



Рис. 5. Показатели динамики производства хлопка в Мьянме

1.2.3. Приемы и направления использования гуза-пай

Выращивание хлопка повсеместно (мировая территория превосходит 34,8 млн. га, а урожай - 25,5 млн. т в год [54, 57]) приводит к остающимся на плантациях остаткам этих растений, называемым гуза-пая. В республике Союз Мьянма масса гуза-пай достигает 80 % урожая этой культуры (хлопка-сырца). Эти оставленные на полях и часто пораженные растительные остатки обуславливают риск передачи последующим вегетациям культуры хлопчатника ансамбля болезней, что требует их предварительной или последующей уборки [58]. Известные довольно многочисленными возможностями утилизации гуза-пай [54, 59], лишь крайне незначительно и частично реализуемые в стране, оставляют проблему этих отходов весьма актуальной, обуславливая необходимость изыскания ее эффективного решения. Наряду с этим анализ доступных

источников информации позволяет отметить целый ряд возможностей утилизации гуза-паи.

Так, в работе [54] отмечено, что измельченные стебли свежесобранной гуза-паи наряду со створками коробочек хлопчатника после специальной предварительной обработки используют на корм скоту, а сухие стебли растений хлопчатника после уборки урожая используют в качестве топлива для удовлетворения домашних нужд.

Наряду с этим в плане использования и переработки гуза-пая имеет и более радужные перспективы.

Биотермическая переработка

Согласно [60] в Туркменистане планируют организацию централизованной термической переработки гуза-паи с получением биогаза, относящегося к наиболее чистым видам топлива, жидкого горючего (биоэтанола) второго поколения и древесного угля, на основе которого могут быть получены активированные угли, близкие таковым углей марок БАУ-А, БАУ-МФ, БАУ-Ац, ДАК, ОУА, ОУБ и ОУВ.

Биотопливо первого поколения сегодня производят из любого сельскохозяйственного сырья посредством применения традиционных технологий, таких близких к естественным, как биологические и термохимические процессы, реализуемые путем сбраживания. В настоящее время вопросы развития производства биотоплива первого поколения – биоэтанола (на базе сахарного тростника, кукурузы, пшеницы и т.п.) и биодизеля (на основе маслянистых культур – сои, рапса, пальмы, подсолнечника) вызывают во всем мире ожесточенные дискуссии.

Биотопливо второго поколения производят из непищевого сырья (отработанные жиры и растительные масла, биомасса деревьев и растений, целлюлоза, лигнин). Преимущества получения такого биотоплива заключаются в том, что сырье (растения) для него можно выращивать на менее благоустроенных участках с минимальным использованием техники, удобрений и пестицидов. Основным недостатком – более значительная капиталоемкость и несколько более высокие энергетические затраты.

Проекты подобного рода получают все большее распространение в Китае и Европе [61]. Сообщается, что в Германии в городе Штраубинг с июля 2012 года функционирует опытный завод по производству целлюлозного биотоплива, принадлежащий крупной швейцарской химической компании Clariant. Завод мощностью 1000 тонн в год этанола в среднем перерабатывает около 4500 т лигноцеллюлозного сырья в виде соломы зерновых культур (пшеницы, кукурузы) и отходов возделывания и переработки сахарного тростника. Основываясь на результатах деятельности завода в Германии, руководство Clariant разработало технологию переработки сельскохозяйственных отходов на этанол в промышленном масштабе, которая предусматривает использование промышленной установки по производству биоэтанола второго поколения.

Установка рассчитана на предприятия мощностью от 50000 до 150000 тонн этанола в год.

В работе [62] отмечено, что согласно сообщению Министерства сельского и водного хозяйства республики Узбекистан, опубликованному в журнале «Агротехника и технологии» (март-апрель 2009 г), сотрудниками Государственного научно-исследовательского центра электрификации сельского хозяйства и Института материаловедения НПО «Физика-Солнце» Академии наук Узбекистана разработана технология свето- и пирогенетической деструкции отходов сельскохозяйственного производства, в частности гуза-паи, с использованием простого по устройству параболоцилиндрического концентратора солнечного излучения с целью получения из них газообразного, жидкого и твердого топлива. Более 265 дней в республике светит солнце, в связи с чем данное производство топлива весьма перспективно.

Принцип действия установки, функционирующей с применением названного концентратора, заключается в том, что лучи солнца, попадая на параболоцилиндрическое зеркало, отражаются от него и фокусируются в линейной фокальной плоскости, проходя через стенку реактора, выполненного из кварцевого стекла, на слое фрагментов находящейся в нем гуза-паи, нагревая его до температуры 400-450 °С и тем самым обеспечивая термическую деструкцию ее органической массы с формированием парогазовой смеси, образующей при охлаждении неконденсирующийся горючий (генераторный) газ, древесную смолу и древесный уголь.

Данная энергосберегающая разработка весьма важна для страны в связи с ограниченностью запасов основных на сегодняшний день энергоносителей (нефти, угля и газа), как средство вовлечения в хозяйственный оборот альтернативных им возобновляемых видов топлива в виде биомассы сельскохозяйственных технических культур и других растительных отходов. Среди них в Узбекистане для применения в энергетике наиболее перспективны гуза-пая, рисовая и пшеничная солома и отходы ряда других растений. В отличие от ряда других отходов сельскохозяйственных культур, в настоящее время активно используемых во многих странах мира с аналогичной целью (что, по мнению многих международных экспертов, связано с риском продовольственного кризиса), гуза-пая является отходом возделывания технической культуры. Ее ресурсы в этой стране ежегодно составляют около 10 млн. т, из которых примерно 6 млн. т остаются на полях, и лишь малую часть население использует в качестве бытового топлива. В результате основную массу гуза-паи запахивают в почву, что обуславливает ансамбль проблем, связанных с выращиванием хлопчатника и защитой окружающей среды.

Смолу, получаемую указанным пиролизом гуза-паи, посредством термохимической переработки можно превращать в биоэтанол, биобензин и биодизельное топливо, а древесный уголь использовать для производства активированного угля, многих других продуктов и в качестве топлива наряду с неконденсирующимися газами.

Переработка в пищевые и кормовые продукты

В работе [63] подчеркнута, что Узбекистан среди центрально-азиатских стран, входящих в СНГ, занимает ведущее место по выращиванию хлопка - основного технического сырья для нужд текстильной, пищевой и химической промышленности. После уборки хлопка-сырца основную массу гуза-паи в виде хлопковых стеблей вместе со створками (освобожденными пустыми коробочками) срезают куракоуборочными комбайнами и частично используют в качестве дешевого топлива в сельских местностях, поскольку не все кишлаки газифицированы. В отличие от количественных данных работы [64], здесь указано, что из более чем 3 млн. т таких ежегодно возобновляемых сельскохозяйственных отходов лишь часть направляют на гидролизные заводы для выработки древесного этилового спирта и различных фурановых соединений и на деревоперерабатывающие комбинаты для производства древесно-стружечных и древесно-волоконных плит.

С целью вовлечения в материальный оборот более значимых масс названных отходов разработана технология безотходного производства необходимого для пищевой и кондитерской отраслей концентрата пищевого хлопкового пектина (на основе створок хлопчатника), обогащенных кормов для крупного рогатого скота и биоудобрения (биогумуса). Поскольку хлопчатник в период его возделывания обрабатывают пестицидами и дефолиантами, предусмотрены меры предупреждения их поступления в готовую продукцию. Предложена аппаратурно-технологическая схема процесса с описанием общих принципов действия некоторых основных машин и аппаратов, интенсифицирующих процесс экстракции в системе «твердое тело - жидкость».

В выполненном в Южно-Казахстанском государственном университете им. М. Ауэзова исследовании [65] отмечено, что ресурсы непищевого углеводсодержащего сырья – полисахаридов, содержащихся в отходах переработки растительного сырья, составляют сотни миллионов тонн и, главное, ежегодно возобновляются, в отличие от традиционного химического сырья.

В связи с этим весьма перспективными, по мнению авторов, являются отходы возделывания хлопка, основную массу которых образует гуза-пая. Миллионы тонн гуза-паи остаются на хлопковых плантациях после сбора хлопка в Центральной Азии и Южном Казахстане. Сравнительно незначительную часть этих отходов население использует для бытовых нужд в качестве топлива. Другие попытки переработки гуза-паи не нашли какого-либо масштабного практического применения. Часто эти отходы сжигают непосредственно на полях, в основном же запахивают в почву, что влечет риск передачи с находящимися в почве остатками новым вегетациям хлопчатника болезни этой культуры – вилта, являющейся бичем хлопководства.

С целью изучения возможности расширения ассортимента растительного сырья и разработки технологии его переработки авторами исследован процесс автогидролиза полисахаридов гуза-паи (*Gossypium herbaceum* L. Сорт хлопка Мактаарал-4011). Для выделения полисахаридов гуза-паи (сырье имело размеры

фрагментов 25×20×4 мм) использован метод взрывного автогидролиза или парокрекинг-взрыв. Данный процесс включает кратковременную обработку гуза-пай насыщенным водяным паром в интервале температур 180–250 °С с последующим резким сбросом давления – «выстрелом» обработанного материала в приёмник. При автогидролизе биомасса подвергается обработке насыщенным водяным паром без использования катализаторов.

Полученные в работе результаты, детально в ней охарактеризованные, подтверждают правильность выбора объекта исследования (гуза-пай) и метода получения полисахаридов.

Переработка в строительные изделия и топливные брикеты

Фигурирующая в сети интернет информация свидетельствует и о существенных положительных сдвигах в практике масштабной утилизации гуза-пай. Так, сообщается о планах организации в трех регионах Узбекистана современных производств древесностружечных плит на основе этих отходов [66]. Проекты реализуют в рамках договоренностей, достигнутых во время государственного визита Председателя КНР Си Цзиньпина в Узбекистан. Производство востребованного импортозамещающего продукта запланировано на мощностях ЧФ «Жиззах курилиш зийнати» в Джизакской области (10000 м³/г), ЧП «Термиз-тадъминот» в Сурхандарьинской (10000 м³/г) и ИП «Seowon Kiup» в Ташкентской области (30000 м³/г). Общая ориентировочная стоимость этих проектов составляет 7,3 млн. в долларовом эквиваленте.

В Таджикистане, как отмечено в работе [63], практически отсутствуют отходы деревообработки, обычно используемые наряду с дроблеными материалами типа камыша в смеси с цементом для производства стеновых материалов типа арболита, необходимых при возведении различных малоэтажных зданий и построек другого типа. Наряду с этим при сборе хлопка ежегодно на полях остается не менее 500 тыс. т гуза-пай, имеющей весьма ограниченное использование.

Выполненными под руководством д.т.н. Кобулиева З. исследованиями на тему «Физико-химические основы структурообразования и теплофизические свойства материалов на основе минерального и растительного сырья» показано, что измельченная гуза-пая, ежегодно остающаяся на полях Таджикистана в количестве не менее 500 тыс. т, является самым подходящим растительным сырьем для промышленного производства строительных конструкций с цементными вяжущими. Такие материалы прошли успешную апробацию в Центральном НИИ экспериментального проектирования жилища (г. Москва) и ОАО «Монолитстрой» республики Таджикистан, оказавшись значительно выгодней экономически и гораздо качественнее изделий из обыкновенного арболита.

Свидетельства возможности переработки газа-паи на активные угли

Наряду с этим ряд публикаций [67, 68] указывает на возможность получения на базе гуза-паи порошковых активных углей достаточно хорошего качества. В связи с этим обстоятельством целесообразна оценка пригодности для данной цели гуза-паи, образующейся на плантациях Мьянмы.

1.3. Основы технологии переработки растительных отходов на углеродные адсорбенты и сопутствующие продукты

Адсорбция с использованием активированного угля названа Агентством по охране окружающей среды США (USEPA) в качестве одной из лучших доступных технологий борьбы с загрязнением окружающей среды [69]. Наряду с этим выше отмечены обстоятельства, ограничивающие широкое использование коммерческих углеродных адсорбентов с данными целями, и выраженный интерес к вопросам производства таких поглотителей на базе различных растительных отходов. Охарактеризованные ниже источники доступной научно-технической информации более детально освещают указанные вопросы, ориентированные на названные и смежные им сферы использования углеродных адсорбентов, полученных из такого сырья.

1.3.1. Потенциал растительных отходов как сырья для производства углеродных адсорбентов

Масштабы образования принадлежащих к возобновляемым сырьевым ресурсам растительных отходов, в том числе таковых в виде гуза-паи, в настоящее время представляются практически неисчерпаемыми в плане запасов для переработки на углеродные адсорбенты. Так, в частности, в обзоре [70] рассмотрены аспекты получения активированных углей из большого количества природных доступных и недорогих материалов и сельскохозяйственных отходов. Подчеркнуто, что с этой целью широко используют химические и физические (в том числе с микроволновым излучением) методы активации, а стоимость активированных углей, приготовленных из биоматериалов, получается весьма низкой по сравнению со стоимостью коммерческих активированных углей.

1.3.2. Арсенал имеющихся технических решений

Результаты анализа доступных источников информации по проблемам вовлечения в материальное производство отходов растительного сырья (биомассы) с получением, в частности, активных углей свидетельствует, что большинство публикаций связано с получением таких адсорбентов, ориентированных на очистку разнообразных сточных вод.

Так, в работе [70] отмечено, что из стручков *Thespesia populnea* получен активированный уголь для эффективного удаления красителя оранжевого из водной системы. Из рисовой шелухи химической активацией с использованием фосфорной кислоты при 700, 800 и 900 °С получены активированные угли, изучением удельной поверхности, объема пор и его распределения по размерам которых показано, что температура пиролиза в 800 °С является оптимальной. Этот же агент химической активации успешно использован для получения активированного угля из миндальной скорлупы. Отмечены активированные угли на базе семян *Vois carre*, демонстрирующие хорошую способность к извлечению свинца из водных растворов, африканской биомассы, оказавшиеся хорошими сорбентами для удаления шестивалентного хрома из производственных сточных вод, кокосовой шелухи, полученные активацией с H_2SO_4 и имеющие выраженную способность удалять текстильные красители из водных растворов, косточек черешни (*Prunus cerasus L.*), полученные активацией с $ZnCl_2$ и также являющиеся средствами глубокого удаления из названных растворов основного текстильного красителя (желтого 18), пальмовых листьев, характеризующиеся возможностью обеспечения глубокого извлечения ряда пестицидов из водных растворов, виноградных косточек, полученные с использованием карбоната и гидроксида калия.

В табл. 1 освещены условия получения, показатели структуры и перспективные области использования активных углей, полученных на основе ряда других растительных отходов [70].

Таблица. 1.

Сырьевые источники, условия их переработки и свойства полученных активных углей с обозначением направлений использования

Источник	Активатор	Температура пиролиза, °С	Удельная поверхность, м ² /г	Суммарный объем пор, см ³ /г	Приложений/использование
Камелия Shell	H_3PO_4	450	1608	1.17	Адсорбция метиленового синего и йода
Бамбук	H_3PO_4 , K_2CO_3	700–850	2237	1.23	Адсорбент для ципрофлоксацина.
Вишневые косточки	Поток CO_2 и КОН	500 & 800	361 to 1173	От 0,21 до 0,74	Адсорбция NO_2 и H_2S , метиленового синего и йода
Скорлупа лесного ореха (Euryale ferox)	$ZnCl_2$	500–700	2869	1.96	Удаление вредных веществ из отходящих газов и сточных вод
Дуб	КОН, $ZnCl_2$, H_3PO_4 , H_2SO_4	750	1305	0.621	Адсорбция красителей
Павловния цветочная	КОН	800	1471		Электродные материалы, суперконденсаторы
Отходы ананаса (биомасса)	$ZnCl_2$	500	914.67	0.56	Удаление красителей из сточных вод
Багассо – отход производства сахара из тростника	КОН, HNO_3	800	806	0.678	Дешевый и емкий адсорбент для тяжелых металлов
Отходы чая	H_3PO_4 , K_2CO_3	450/800	1327/1125	0.865/0.050	Электродные материалы в суперконденсаторы

В работе [71] отмечено, что активные угли широко используют в качестве адсорбентов для разделения, очистки, обесцвечивания и дезодорации растительных масел и жиров, очистки воды, воздуха и газов (сигаретные

фильтры, контроль выхлопных газов автомобилей), а также в пищевой и фармацевтической отраслях промышленности. Они могут быть получены из таких органических материалов с высоким содержанием углерода, как ископаемый уголь, древесина, скорлупа многих орехов и ряда отходов переработки сельскохозяйственной продукции (косточки фиников, остатки переработки сахарного тростника и т.п.).

Саудовская Аравия является одной из крупнейших стран-производителей фиников в мире. Число финиковых пальм в стране превосходит 18 миллионов. При уходе за ними ежегодно обрезают около трех миллионов деревьев, что приводит к образованию около 75000 тонн пальмовых листьев. Низкая ценность этих отходов, их обилие и доступность определяют возможность производства с их использованием электроэнергии в виде переменного тока. Однако сжигание может быть вредным для окружающей среды.

В этой связи в работе [71] названные отходы ухода за финиковыми пальмами изучены в качестве сырья для получения активированного угля. С использованием данных термогравиметрического анализа этих отходов (рис. б) в атмосфере азота оценены условия термического воздействия на них, обеспечивающие необходимый выход целевого продукта.

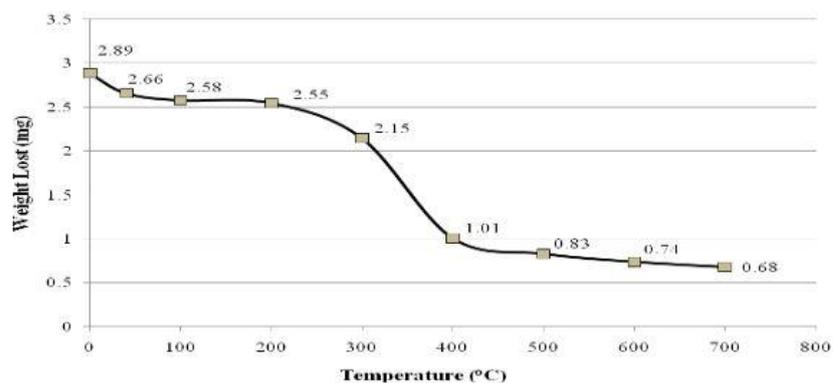


Fig. 1: Thermogravimetric analysis of date fronds

Рис. 6. Результаты термогравиметрического анализа финиковых листьев

Как свидетельствуют данные рис. 6, максимальная потеря массы имеет место в интервале температур от 132 до 400 °С. Это обусловлено удалением химически связанной воды и разложением целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина с образованием углерода. Нагревание выше 400 °С выявляет очевидную тенденцию снижения потери массы, связанную с образованием CO, CO₂ и других летучих веществ.

Активированные угли, имеющие высокую удельную поверхность, получали путем замачивания в фосфорной кислоте различной концентрации (20, 40, 60 и 80 %) образцов сырья, помещенных в фарфоровой посуде в муфельную печь, при 100 °С в течение 2 часов, и последующей активации в этой же печи в течение 3 часов при 400 °С. Отмывку остывших образцов проводили до достижения в

промывной воде $pH = 7$. Образцы затем сушили в печи при $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ для удаления любого содержания влаги.

Полученные результаты свидетельствуют, что максимальную удельную поверхность целевого продукта ($1139\text{ м}^2/\text{г}$) обеспечивает использование H_3PO_4 60 %-ной концентрации (удельная поверхность использованных финиковых листьев составляет лишь $4,6\text{ м}^2/\text{г}$). Уникальным свойством полученных активных углей является их замечательная катионообменная способность, химическая стойкость и термическая стабильность. В работе приведены SEM-микротографии, показывающие поры и полости полученного активированного угля (рис. 7), и результаты его инфракрасного анализа Фурье-преобразования (FTIR).

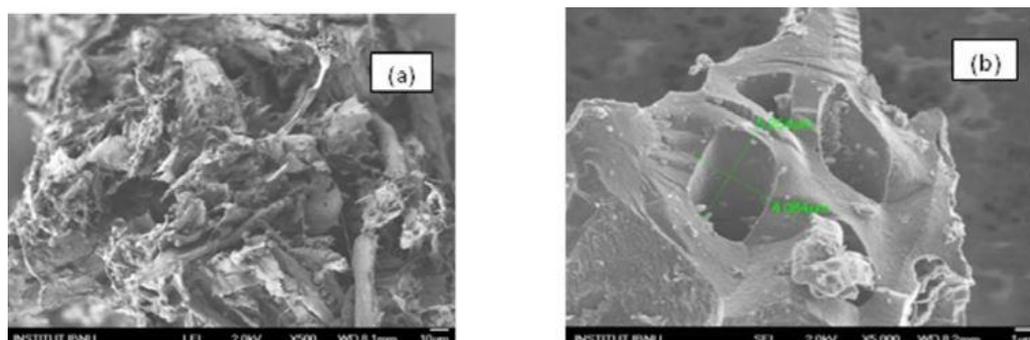


Рис. 7. СЭМ-фотографии поверхности активного угля фосфорнокислотной активации

Работа [72] связана с изучением условий и эффективности переработки на активные угли отходов в виде пюре из яблочной мякоти и из яблочной кожуры (пилинга) с использованием фосфорной кислоты в качестве активирующего агента и воздействия микроволнового излучения. В ней исследовано влияние мощности и времени воздействия на сырьевую композицию микроволнового излучения на адсорбционную способность получаемого активного угля. Оптимальные условия установлены сопоставлением поглотительной способности его образцов при извлечении красителя метиленового синего из водного раствора.

Полученные результаты свидетельствуют, что мощность и время микроволнового излучения оказывают сильное влияние на названную способность. По сравнению с традиционными методами нагрева, активные угли, полученные с использованием СВЧ-излучения, демонстрируют более высокие значения удельной поверхности и объема мезопор при более коротком времени активации из-за различий в типе теплопередачи между этими двумя методами. В качестве характеристик свойств полученных активных углей приведены результаты их РЭМ и ИК-Фурье исследований, а также изотермы адсорбции-десорбции ими азота при температуре $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$. Согласно последним, удельная поверхность по БЭТ составляет 1552 и $1103\text{ м}^2/\text{г}$ для углей на основе яблочной кожуры и яблочной мякоти соответственно при доле поверхности микропор 34 и $20,37$ для тех же объектов.

В работе показано, что более высокие значения микроволновой мощности и времени излучения обычно облегчают развитие структуры пор. Оптимальными условиями являются мощность излучения 700 Вт и время излучения 12,5 мин для пульпы и 700 Вт и 10 мин для пилинга. Полученные активные угли содержат преимущественно мезопоры и имеют кислую поверхность с удельной адсорбцией названного красителя в оптимизированных условиях, составляющей 283,8 и 277,8 мг/г для углей на основе целлюлозы и кожуры соответственно. Сделано заключение, что микроволновое нагревание является более быстрым, эффективным и экономичным, чем обычные методы нагревания в производстве углеродных адсорбентов.

Сведения аналогичного плана приведены и в работе [73], характеризующей методологические тенденции в подготовке активированного угля из местных сырьевых источников и их влияние на производство. В этом обзоре подчеркнута, что полученные на этой базе углеродные адсорбенты обычно характеризуют высокие значения удельной поверхности, адсорбционной емкости и скорости адсорбции, обуславливающие возможность их эффективного использования в широком круге технологий защиты окружающей среды, а в ряде случаев и в медицинских целях, в частности, при производстве различных лекарственных средств. Отмечен также факт сокращения нагрузки на биосферу, обеспечиваемого вовлечением отходов в производство относительно дешевых адсорбентов.

С использованием метода математического планирования эксперимента (регрессионной модели второго порядка) в работе [74] исследован процесс адсорбционного извлечения свинца (II) из водных растворов их обработкой углеродным адсорбентом, полученным из древесины тамаринда химической активацией с хлоридом цинка. Цель оптимизации заключалась в улучшении условий реализации процесса, реализуемого в периодическом режиме, а именно в минимизации дозы адсорбента и установлении максимально целесообразной исходной концентрации свинца (II).

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

В исследовании авторов [75] оценено поглощение 2,4,6-трихлорфенола активным углем, полученным из пустой плодовой грозди масличной пальмы. Исследовано влияние на адсорбцию начальной концентрации, времени перемешивания, pH раствора и температуры. Установлено, что поглощение более благоприятно при кислом pH и растет с увеличением начальной концентрации, времени перемешивания и температуры раствора. Данные о равновесии адсорбции лучше всего отражают изотермы Фрейндлиха и Редлиха–Петерсона, а кинетика адсорбции следует модели псевдо-второго порядка. Механизм адсорбционного процесса определен на основе модели внутренней диффузии.

Определены такие термодинамические параметры, как стандартные энтальпия, энтропия и свободная энергия, а также энергия активации. Показана возможность регенерации отработанного активного угля с высокой эффективностью, обеспечивающей десорбцию в размере 99,6 %.

Согласно [76] активный уголь, полученный из отходов лесной продукции в виде опилок ротанга, был использован в качестве адсорбента для удаления из водного раствора красителя метиленового синего. Экспериментальные данные проанализированы с помощью моделей адсорбции Ленгмюра и Фрейндлиха. Установлено, что равновесные данные хорошо согласуются с моделью Ленгмюра, демонстрируя максимальную адсорбционную емкость монослоя в 294,14 мг/г. Равновесие адсорбции практически достигается менее чем за 24 ч. Полученные показатели адсорбции с хорошей корреляцией соответствуют кинетической модели псевдо - второго порядка. Эти результаты свидетельствуют, что активный уголь на основе ротанга может быть использован в качестве недорогой альтернативы коммерческому активному углю при удалении красителя метиленового синего из сточных вод.

Очистка водных растворов от этого же красителя активным улем, полученным из древесины бамбука, посвящена работа [77]. В ней отмечено, что бамбук представляет собой богатый и недорогой природный ресурс в Малайзии. Его древесина использована авторами для получения активированного угля путем физико-химической активации гидроксидом калия и диоксидом углерода в качестве активирующих агентов при 850 °С в течение 2 часов. Кинетика и равновесие адсорбционного извлечения красителя метиленового синего таким углем исследованы при 30 °С. Оценка результатов интенсивности поглощения выполнена с привлечением двух упрощенных кинетических моделей в виде уравнений псевдо-первого и псевдо-второго порядка. Установлено, что адсорбция метиленового синего лучшим образом аппроксимируется уравнением псевдо-второго порядка. Рассчитаны и обсуждены кинетические параметры этой наиболее подходящей модели. Равновесные данные по адсорбции метиленового синего хорошо согласуются с уравнением Ленгмюра при максимальной емкости монослоя 454,2 мг/г.

Авторами работы [78] активный уголь, полученный из опилок ротанга (ACR), оценен на способность удалять фенол из водного раствора в периодическом процессе. Исследования проведены при температуре 30 °С в интервале концентраций фенола 25-200 мг/л и рН раствора 3-10. Установлено, что интенсивность адсорбционного извлечения фенола (рис. 8) лучше всего описывает кинетическая модель псевдо-второго порядка.

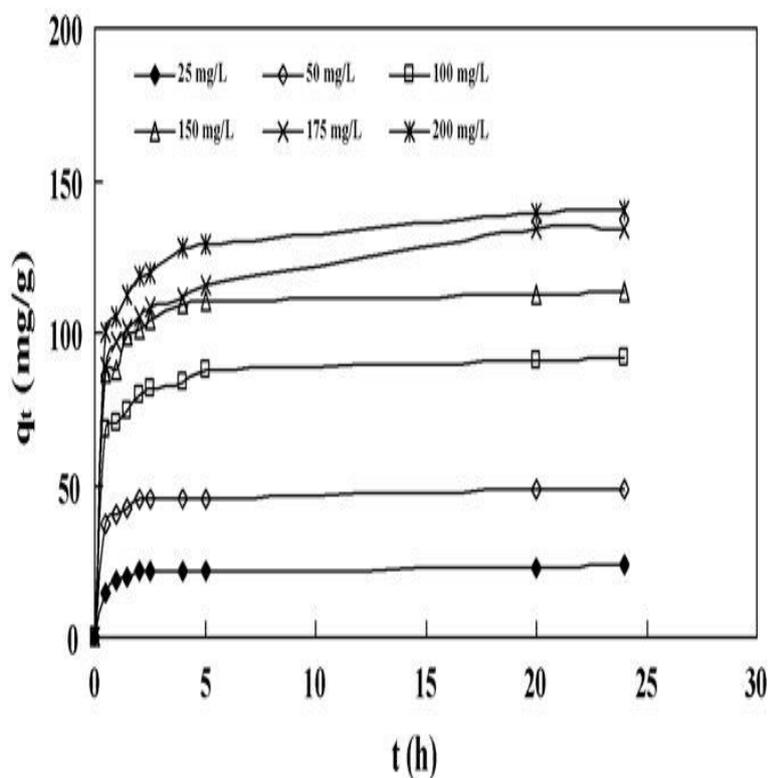


Рис. 8. Кинетика адсорбции фенола при различных дозах активного угля

Равновесные данные эксперимента проанализированы на моделях изотерм Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина и Дубинина-Радужкевича. Они наиболее хорошо подходят для модели Ленгмюра с максимальной емкостью адсорбции 149,25 мг/г. Результаты в целом указывают, что полученный активный уголь является эффективным адсорбентом для удаления фенола из водных растворов.

В работе [79] указано, что нехватку пресной воды и загрязнение воздуха приравнивают к изменению климата как наиболее сложной экологической катастрофе 21-го века, хотя сегодня проблема просачивания текстильных стоков в грунтовые воды и системы водоносных горизонтов остается весьма спорной с глобальной точки зрения. В этой связи, в частности, процесс адсорбции с использованием активного угля - пористого адсорбента с большой удельной поверхностью, регулируемой структурой пор, хорошей термостабильностью и низкой кислотно-основной реакционной способностью признан наиболее перспективным фундаментальным средством подхода к очистке сточных вод. Для получения активных углей обычно применяют традиционный способ нагрева, при котором энергия вырабатывается конвективными или проводящими системами нагрева, например, трубчатой печью. Как правило, такие термические обработки проводят при относительно высоких температурах (900-1000 °С) в протоке инертного или восстановительного газа над подходящим углеродным предшественником. При этом в некоторых случаях тепловой процесс может занять несколько часов, даже до недели, чтобы достичь нужного уровня активации. Другая проблема заключается в том, что нагрев поверхности от стенки пода не обеспечивает равномерной температуры для различных форм и размеров образцов. Это создает температурный градиент от горячей поверхности частицы образца к ее внутренней части и препятствует эффективному удалению газообразных продуктов, что приводит к отрицательному влиянию на качество получаемых активных углей. В связи с изложенным в работе проведено исследование по получению активного угля из отходов древесины масличной пальмы (ОПАК) с использованием микроволновой технологии. Выполнена оценка структурно-функциональной и элементной характеристик полученного адсорбента, описано и обсуждено сорбционное

равновесие метиленового синего и изотермы низкотемпературной адсорбции азота.

В работе [80] отмечено, что снижение себестоимости производства является проблемой получения активного угля, а микроволновое нагревание вместо обычного в муфельной печи может быть использовано для снижения себестоимости продукции. В этой связи целью данной работы является исследование оптимальных условий получения активного угля из коры (оболочки ядра) пальмы - широко доступного сельскохозяйственного отхода в Малайзии (ПКС) при варьировании управляющих факторов: времени облучения, СВЧ-мощности, концентрации пропиточного вещества, в качестве которого использована фосфорная кислота, и соотношения пропитки между кислотой и сырьем методом оптимизации Тагучи.

Экспериментально установлено, что оптимальными параметрами для управляющих факторов являются мощность СВЧ 800 Вт (уровень 3), время облучения 17 мин (уровень 3), коэффициент пропитки 2 (уровень 4) и концентрация кислоты 85 % (неразбавленная). В этих условиях получен активный уголь с развитой пористой структурой и высокой удельной поверхностью по БЭТ (1473,55 м²/г). Низкотемпературное поглощение им азота характеризуют данные рис. 9, свидетельствующие о принадлежности кривой адсорбционного равновесия к изотерме IV типа.

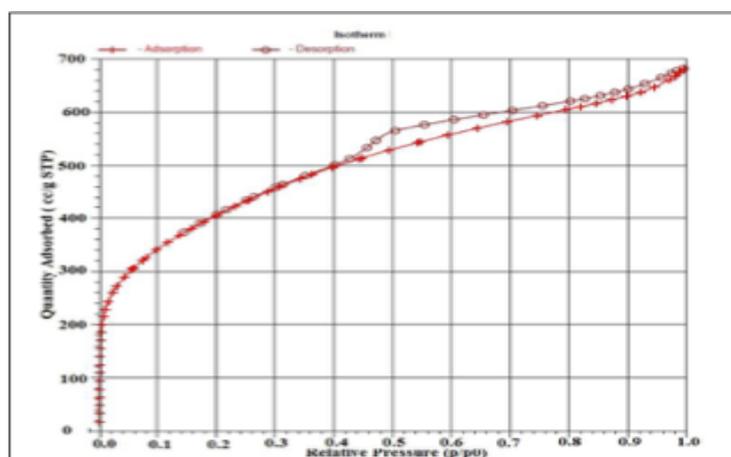


Рис. 9. Изотерма адсорбции/десорбции азота при 77 К активным углем, полученным в оптимальных условиях

Для понимания физического характера полученного активного угля изучены фото его сканирующей электронной микроскопии и данные ИК-спектроскопия с Фурье-преобразованием (рис. 10), отражающие характеристики его поверхности.

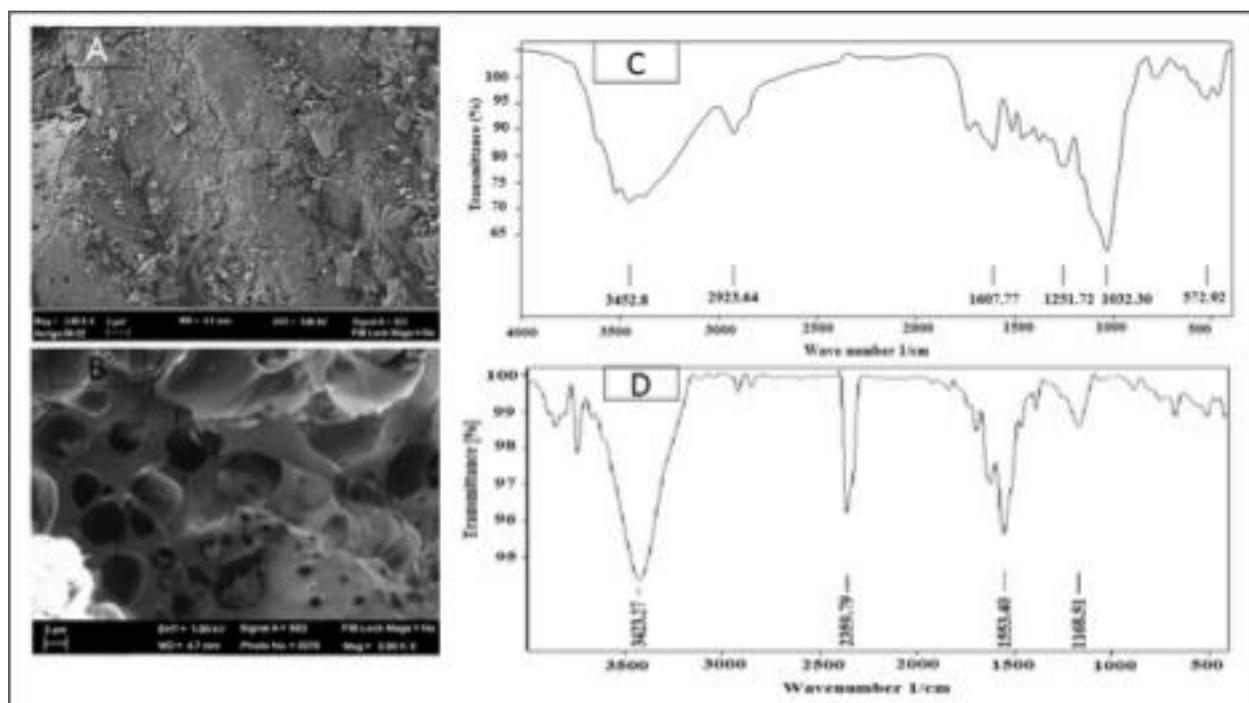


Рис. 10. Микрофотографии SEM и спектры FTIR сырья (А и С) и полученного в оптимальных условиях активного угля (В и D)

При извлечении охарактеризованным активным углем из водных растворов красителя метиленового синего констатировано, что равновесные и кинетические данные могут быть удовлетворительно описаны с помощью изотермы Ленгмюра и кинетической модели псевдо-второго порядка, соответственно. Максимальная адсорбционная способность по этому красителю в соответствии с моделью Ленгмюра составляет 1000 мг/г.

Авторы работы [81] указывают, что площадь, занимаемая в России мягколиственными породами деревьев, приближается к 150 млн. га. В период 2005–2010 гг. площадь, занимаемая березой, увеличилась на 16 %, а площадь, занятая осинкой, выросла на 14 %. Эти породы, в отличие от хвойных пород, имеют ограниченный сбыт, поэтому проблема их переработки является весьма актуальной для лесопромышленного комплекса Российской Федерации. Авторами предложена технология получения адсорбционно активных углеродных материалов из мягколиственной древесины, заключающаяся в последовательном сочетании стадий их пиролиза, брикетирования угля-сырца, активации последнего водяным паром и окисления активного угля типа БАУ горячим воздухом. Опытные данные авторов по извлечению ионов железа и цинка из отработанного травильного раствора цинковального производства на Северском трубном заводе с применением названного окисленного угля свидетельствуют о ступенчатом характере изменения во времени концентраций этих катионов. Авторы полагают, что данное явление можно объяснить только тем, что они сначала заполняют микропоры древесного окисленного угля по механизму объемного заполнения, а затем происходит послойное заполнение мезопор адсорбента.

Выявленный факт зависимости поглотительных свойств окисленных древесных углей от размера пор позволяет авторам констатировать их принадлежность к наноматериалам. Авторами отмечено, что применение повышенной конечной температуры пиролиза нивелирует выход и качество угля из различных видов мягколиственной древесины.

Авторы работы [82] отмечают, что обращение с отходами потребления (ТБО) необходимо регулировать надлежащим образом, чтобы избежать негативных последствий. Мухи, комары и крысы являются основными проблемами в плохо управляемых условиях. Неубранные отходы часто вызывают антисанитарные условия и препятствуют усилиям по поддержанию улиц и открытых пространств в чистом и привлекательном состоянии. Открытое сжигание отходов приводит к загрязнению воздуха, что особенно опасно. При захоронении ТБО образуется метан, который гораздо эффективнее углекислого газа в качестве парникового агента, что приводит к изменению климата.

В этой связи в данной работе выполнены исследования, ориентированные на возможную валеризацию двух потоков отходов путем совместного пиролиза (сопиролиза) с получением продукта с высокой добавленной стоимостью в виде высокоэффективного активного угля. Последний получен сопиролизом отходов пальмового стебля и смазочного масла. При этом исследовано влияние отношения названных отходов и температуры карбонизации на выход и адсорбционную способность активного угля. Полученные результаты свидетельствуют, что выход угля сильно зависит как от температуры карбонизации, так и от соотношения смазочного масла и пальмового стебля. Эффективность адсорбции красителя метиленового синего полученными углями повышалась при увеличении соотношения смазочного масла к пальмовому стеблю за счет синергетического эффекта. Исследовано влияние рН, времени контакта и начальной концентрации адсорбата на адсорбцию метиленового синего. Максимальная адсорбционная емкость (128,89 мг/г) имела место при рН 8,0.

Из древесины кокосовой пальмы в работе [83] методом химической активации получен активный уголь, использованный для сорбции ионов токсичных тяжелых металлов Hg(II), Pb(II), Cd(II), Ni(II) и Cu (II) из промышленных сточных вод. Процент адсорбции увеличивался с увеличением рН от 2 до 6 и оставался постоянным до рН10. Авторы констатируют, что полученный адсорбент может быть экономичным средством решения названных задач.

В работе [84] отмечено, что куски стволов бамбука старше 5 лет в Китае уже несколько веков используют для производства дробленых активных углей с переходной пористостью и величиной $S_{уд}$ около 600 м²/г, подвергая их пиролизу при температурах 800-1200 °С. Прядением микрофибрилл бамбука получают нити, карбонизацией которых при 1200 °С производят углеродные волокна с уникальными свойствами. Они гипоаллергенны, устойчивы к стирке, обладают антибактериальными и противогрибковыми свойствами, долговечны, имеют высокие показатели поглотительной способности (в частности, в отношении запахов и вредных веществ) и очень хорошую газопроницаемость.

Способ приготовления активного угля согласно [85] включает: 1) предварительную обработку растительных материалов в сообщающихся с воздухом резервуарах с водой в течение 24 суток и последующую сушку на воздухе в течение двух месяцев при 25-30 °С до появления трещин на поверхности материалов; 2) карбонизацию высушенного сырья при 300-350 °С в потоке азота (12 нл/ч на 1,5 кг сырья); 3) активацию первичного угля (карбонизата) во вращаемом трубчатом реакторе при 750-850 °С в течение 3-4 ч смесью водяного пара (2,5-4,5 нл/ч) и азота (12 нл/ч) на 0,5 кг первичного угля. Этот способ не нуждается в использовании синтетических и минеральных добавок и связующих материалов, обеспечивая возможность получения высокоактивных и прочных углей с целью применения в решении задач очистки питьевой и технологической воды от микроэлементов, извлечения из растворов редких и драгоценных металлов, удаления токсинов из плазмы крови, а также в качестве носителей солевых катализаторов синтеза винилхлорида и винилацетата.

Лучшие угли для сорбции ионов металлов и использования в качестве носителей катализаторов получены карбонизацией сырья при 300-350 °С и активацией карбонизатов при 750 °С с расходами водяного пара и азота 3,0-3,5 и 12 нл/ч соответственно.

В работе [86] изучены свойства активных углей на основе хлопкового лигнина в процессе очистки воды от фенола и нефтепродуктов в динамических условиях. Здесь определены основные технологические параметры процесса и отмечено, что содержание в очищенной воде органических загрязняющих веществ ниже ПДК, а биологические показатели улучшены в 2-3 раза. Разработан проект модульной сорбционной установки.

В работе [87] охарактеризован дешевый активный уголь, полученный из опилок древесины сливы (зизифусового мармелада) химической активацией фосфорной кислотой, и выполнена оценка его использования для удаления ионов Cr (VI) из водных растворов при различных условиях pH раствора, времени контакта фаз, начальной концентрации, дозы угля и температуры. Установлено, что адсорбция ионов Cr (VI) сильно зависит от величины pH раствора, увеличиваясь с ее уменьшением. Удаление ионов Cr (VI) растет с увеличением температуры, начальной концентрации и времени контакта фаз до установления сорбционного равновесия. Кинетические уравнения псевдо-второго порядка и модель изотермы Ленгмюра наиболее всего подходят для описания полученных экспериментальных данных. Использованный уголь можно регенерировать путем обработки раствором HCl. Результаты сравнения с другими адсорбентами указывают, что полученный из названных опилок активный уголь может быть экологически чистым и эффективным адсорбентом для удаления ионов Cr (VI) из водных растворов.

Значительное количество публикаций связано с вопросами получения на базе растительных отходов углеродных адсорбентов, ориентированных не на проблемы очистки и обезвреживания сточных вод, хотя и не исключают их, а на другие сферы использования.

Авторами работы [88] получены активные угли из опилок древесины каучукового дерева путем химической активации с использованием $ZnCl_2$ в качестве активирующего агента при $500\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 60 минут при массовом отношении $ZnCl_2$ /высушенные опилки от 1,0 до 2,0. В этой работе плоские полиуретановые (ПУ) композиты, заполненные активными углями, были приготовлены методом химического вспенивания с использованием различных доз углей с целью исследования их комплексной диэлектрической проницаемости и свойств поглощения микроволн при использовании в устройствах экранирования электромагнитных помех. Установлено, что лучший активный уголь получается при названном отношении, равном 1,5, как это иллюстрируют данные рис. 11.

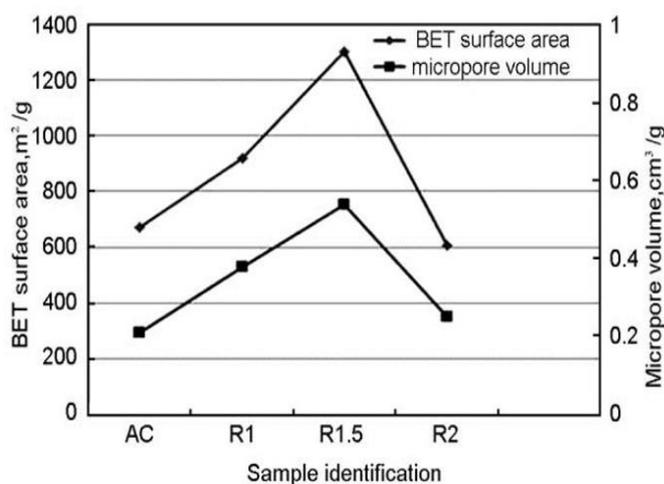


Рис. 11. Удельная поверхность по БЭТ и объем микропор полученных образцов

Этот уголь имеет максимальные удельную поверхность по БЭТ и объем микропор, составляющие $1301\text{ м}^2/\text{г}$ и $0,37\text{ см}^3/\text{г}$ соответственно. В работе приведены СЭМ-микрофотографии поверхности образцов сырья и полученных

композитов. Отмечено, что с увеличением содержания активного угля диэлектрическая проницаемость (ϵ') и обратные потери полученных изделий возрастают в диапазоне частот 1-3 ГГц. Композит, заполненный 8 % масс. активного угля, имеет максимальную диэлектрическую проницаемость 3,0, а его обратные потери выше 10 дБ при глобальной системе мобильной связи частотой 1,8 ГГц. Он эффективен для экранирования электромагнитных помех в полезном диапазоне от приблизительно 3 дБ в широком диапазоне частот 1-2.5 ГГц. Сопоставленная с обычными материалами, такими как полиэтилен и полиэстер, заполненные добавками металла, эта смесь соответствует эффективному поглощению микроволн и представляет собой потенциального кандидата для экранирования электромагнитных помех.

Цель работы [89] сведена к разработке модифицированного способа получения активированного угля из скорлупы миндаля и сравнению его физических и морфологических характеристик с таковыми активированного угля, полученного из скорлупы грецкого ореха. Производство грецкого ореха в Индии колеблется от 40 до 45 тысяч тонн в год. Его скорлупа составляет 67 % общей массы урожая. Процесс, связанный с получением очищенного грецкого ореха, ежегодно генерирует более 25000 тонн скорлупы. Производство миндаля в стране составляет 17000 тонн в год, обуславливая образование приблизительно

11000 тонн отходов в виде не находящей использования миндальной скорлупы, составляющей 80 % общей массы миндаля.

Скорлупу миндаля и грецкого ореха карбонизировали в инертной атмосфере, а обугленные продукты пропитывали раствором ортофосфорной кислоты. Затем приготовленные композиты термически активировали при 800 ± 5 °С в атмосфере азота. Полученные путем охарактеризованной химической активации активированные угли кондиционировали промывкой и последующей сушкой. Внешний вид поверхности обоих целевых продуктов иллюстрируют фото рис. 12, а в табл. 2 сопоставлены величины их поглотительной способности.

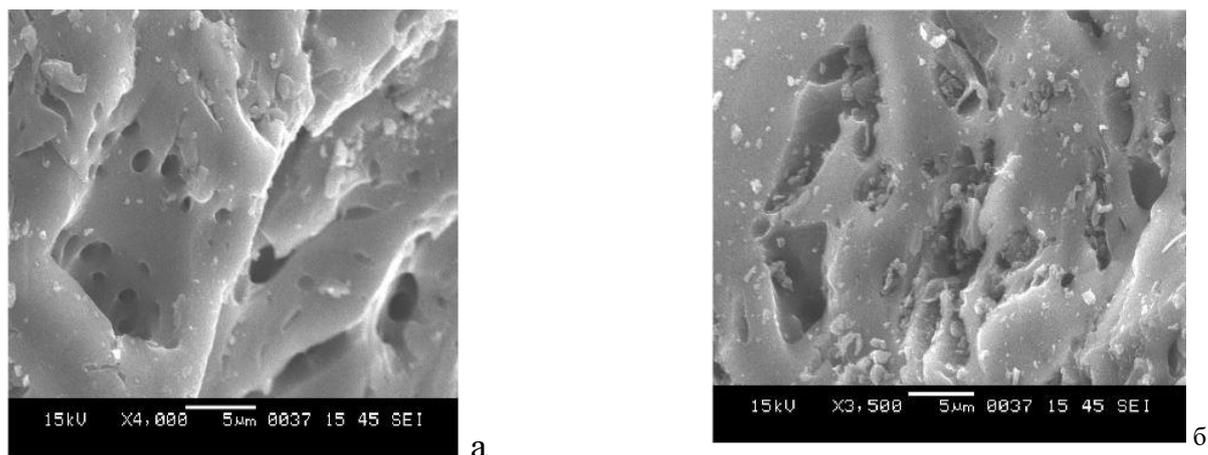


Рис. 12. СЕМ-фото активированных углей из скорлупы миндального (а) и грецкого (б) орехов

Таблица. 2.

Сопоставительные показатели поглотительной способности полученных и коммерческих активированных углей

Основа активного угля	Величина поглощения, мг/г	
	йода	метиленового синего
Скорлупа грецкого ореха	907	198
Скорлупа миндального ореха	947	387
Коммерческие угли	700-1100	150-200

Как очевидно из данных рис. 12, активированный уголь, полученный из скорлупы грецкого ореха, имеет гетерогенную структуру с меньшими порами, чем у широко диспергированного по размеру пор угля на базе скорлупы миндаля. Адсорбционная способность по йоду обоих углей, как свидетельствует информация табл. 2, приблизительно одинакова, тогда как величина поглощения красителя метиленового синего активным углем на основе миндальной скорлупы была на 51 % выше, чем у угля на базе скорлупы грецкого ореха. Авторами отмечена возможность увеличения адсорбционной емкости целевых продуктов путем изменения условий активации (температуры, времени активации и концентрации активирующего агента), сопряженная с более широким распределением их пор по размерам.

Активированные угли с умеренной удельной поверхностью согласно [90] могут быть получены из древесных отходов *Balsamodendron caudatum*. Разница в их текстурных характеристиках связана с процессами активации. Наибольшую удельную поверхность ($505 \text{ м}^2/\text{г}$) имеет активированный уголь, полученный с использованием названных отходов, пропитанных серной кислотой и активированных при $800 \text{ }^\circ\text{C}$ в атмосфере азота. Концентрация поверхностных групп полученных активных углей изменялась в зависимости от различных типов и условий активации. Среди пяти полученных и исследованных углей наибольшую концентрацию поверхностных групп имел активированный уголь, полученный названным пиролизом с H_2SO_4 . Этот уголь можно достаточно эффективно использовать по сравнению с коммерчески доступными активированными углями для очистки сточных вод, содержащих как органические, так и неорганические загрязняющие вещества.

В статье [91] авторы отмечают, что пиролиз биомассы получает все большее внимание в последние десятилетия. Производство био-масла из биомассы приобретает все больший интерес благодаря его более высокому энергетическому потенциалу, а также простоте хранения и транспортировки. Био-масло может стать альтернативой обычному и дизельному топливу в статических приложениях для производства электроэнергии.

Био-масла или масла пиролиза обычно представляют собой темно-коричневые органические жидкости с сопоставимыми с кислородсодержащими топливами (такими как метанол и этанол) теплотехническими характеристиками. Они содержат до 15-30 % масс. воды, обусловленной влагой, содержащейся в сырье, а также образующейся при пиролизе и хранении этих продуктов. Био-нефть, полученная в результате пиролиза биомассы, состоит из кислородсодержащей углеводородной комплексной смеси с молекулами различных размеров, образующейся в результате деполимеризации и фрагментации целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина. В ее составе находятся кислоты, спирты, альдегиды, простые и сложные эфиры, кетоны, сахара, фенолы, гвайяколы, сиринголы, фураны, лигниновые фенолы и экстрагируемые терпены с многофункциональными группами и несколькими видами кислородсодержащей органики. Наличие ароматических и оксигенированных соединений связывают с содержанием целлюлозы и гемицеллюлозы в исходном сырье.

Био-масла, полученные микроволновым пиролизом, отличаются по составу компонентов от такового обычного пиролиза. В них содержится меньше высокотоксичных полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), что связывают с единовременным нагревом всего объема сырья и обеспечением в нем высокой температуры за короткое время, в отличие от нагрева через стенку реактора, когда ее температура значительное время превосходит таковую содержимого реактора. Кроме того, более низкая температура при микроволновом нагреве ингибирует вторичные реакции продуктов пиролиза, в результате чего получается продукт высокого качества с меньшим содержанием ПАУ, хотя имеются сведения о значительных концентрациях ПАУ при увеличении входной мощности с 300 до 900 Вт.

Авторами характеризуемой работы выполнены исследования микроволнового пиролиза сельскохозяйственных отходов Малайзии в виде коры ядра пальмы (PK), древесной щепы (WC) и отходов саго (SW) с целью производства био-масла при различном времени нагрева и оценки потенциала целевых продуктов (теплотворной способности) в качестве жидкого топлива.

Пиролиз названных отходов проведен при умеренных температурах 250-390 °С. Их образцы помещали в кварцевый реактор и подвергали микроволновому нагреву в инертной атмосфере с получением био-масел PKO, WCO и SWO и зауглероженных остатков. Спектроскопическими исследованиями (FTIR) этих био-масел установлено наличие функциональных групп, присущих таким компонентам, как фенолы, спирты, кетоны, альдегиды и карбоновые кислоты. С привлечением газовой хроматографии показано, что PKO, WCO и SWO состоят из значительных количеств потенциально ценных углеводородов, включая такие как моноароматические углеводороды и фенольные соединения. Подчеркнуто, что био-масла не содержат канцерогенных ПАУ. Эти обстоятельства свидетельствуют, что полученные био-масла имеют хороший потенциал в качестве ценного источника топлива или химического сырья для дальнейшей переработки.

В исследовании [92] исследован вклад гемицеллюлозы, целлюлозы и лигнина в массовый выход и пористость карбонизатов и активных углей, полученных из различных лигноцеллюлозных материалов. Осуществлен прогнозный расчет оценки выходов операций карбонизации и активации. Результаты, полученные в виде соответствующих уравнений, свидетельствуют, что лигнин можно рассматривать как основной вклад всех карбонизатов и активных углей. Наряду с этим анализ эволюции среднего размера пор по отношению к их удельному объему свидетельствует, что каждый компонент вносит свой вклад в пористость угля-сырца и активного угля независимо от его массовой доли.

В работе [93] охарактеризован активированный уголь, полученный методом химической активации из зеленой скорлупы кокосовых орехов. О составе и некоторых показателях сырья и целевого продукта его переработки дают представление данные табл. 3-5.

Таблица. 3.

Оценочный анализ сырья и активного угля (в % масс.)

Образец	Влага	Летучие	Углерод	Зола
Сырье	11,834	44,960	40,633	2,564
Активный уголь	2,983	17,208	78,907	0,902

Таблица. 4.

Итоговый анализ сырья и активного угля (в % масс.)

Образец	C	H	N	S	O
Сырье	41,185	9,416	5,99	33,385	10,024
Активный уголь	72,040	2,963	1,16	23,791	0,046

Таблица. 5.

Параметры пористой структуры сырья и активного угля

Образец	Удельная поверхность по БЭТ, м ² /г	V _Σ , см ³ /г	V _{ми} , см ³ /г	Удельная поверхность микропор, м ² /г	Радиус пор, Å
Сырье	59,728	0,0532	0,000	0	16,8461
Активный уголь	995,799	0,4487	0,372	921,71	9,01198

Авторы отмечают очень хорошую термическую стабильность полученного активного угля, возможность более чем 90 %-ного извлечения с его использованием красителя метиленового синего из его водных растворов и его хороший потенциал как агента очистки сточных вод от органических примесей и дымовых выбросов от углекислого газа.

В работе [94] отходы конокарпа подвергали пиролизу при различных температурах (200-800 °С) с целью изучения их влияния на характеристики и химический состав карбонизатов (биоуглей). Полученные результаты позволили констатировать, что рост температуры пиролиза увеличивает зольность, показатель рН водной вытяжки, электропроводность и общее содержание С, N, P, K, Ca и Mg, но уменьшает выход биоугля, содержание в нем кислорода и кислых функциональных групп. Имеют при этом тенденцию к снижению и соотношения O/C, H/C, (O+N)/C и (O+N+S)/C. Данные инфракрасной спектроскопии с Фурье-преобразованием указывают на сопровождающие рост температуры увеличение ароматичности и уменьшение полярности биоугля. С повышением температуры пиролиза увеличиваются потери целлюлозы и кристаллических минеральных компонентов, о чем свидетельствуют данные рентгеноструктурного анализа и растровой электронной микроскопии.

Авторы подчеркивают, что биоуголь, полученный пиролизом использованного сырья при высокой температуре, может обладать более высоким адсорбционным потенциалом при внесении в почву по сравнению с таковым, полученным при низкой температуре. Напротив, биоуголь, произведенный при низкой температуре, имеет низкое значение рН и высокую концентрацию нестабильного и растворимого органического углерода. Это обстоятельство обуславливает его благоприятное влияние на почвы засушливых регионов, имеющие высокие щелочность и соленость при низком содержании органического вещества. Будущие исследования должны быть сосредоточены на оптимизации применения биоуглей в сельскохозяйственных системах, как для агрономических, так и для экологических целей.

Те же результаты пиролиза отходов конокарпа охарактеризованы и в работе [95].

Работа [96] характеризует влияние атмосферы CO₂ на процессе пиролиза отходов сельского хозяйства (на примере стебля красного перца, собранного с возвышенности в Чхунчхоне, провинция Канвон, Корея), ориентированный на

утилизацию отходов с получением энергии и угля-сырца (биоугля). Здесь на основании приведенных данных термогравиметрического анализа установлено, что при термоллизе стебля красного перца величина экзотермической реакции при 220-400 °С в атмосфере CO₂ существенно отличается от таковой в атмосфере N₂, что приводит к различным степеням карбонизации. При этом физико-химические свойства биоугля, полученного в атмосфере CO₂, существенно меняются по отношению к таковым биоугля, полученного в атмосфере N₂. Например, удельная поверхность биоугля, произведенного в атмосфере CO₂ (109,15 м²/г), резко увеличена относительно удельной поверхности аналогичного продукта пиролиза названного сырья в азотной атмосфере (32,46 м²/г).

Результаты проведенного исследования позволяют полагать, что роль CO₂ при пиролизе заключается не только в ускорении термической деструкции образующихся летучих органических углеводородов, но и в проявлении его свойств в качестве реагента, что приводит к усилению генерации синтез-газа и, как следствие, к сокращению образования смолы.

В статье охарактеризованы условия проведения операций пиролиза названного сырья, приведены микрофотографии поверхности полученных углей и результаты оценки распределения их пор по размерам, свидетельствующие о микропористом характере этих материалов с преимущественным диаметром пор в районе 2 (N₂) и 3,5 (CO₂) нм. Подчеркнуто, что полученные экспериментальные результаты позволяют с оптимизмом оценивать будущее переработки отходной растительной биомассы на углеродные адсорбенты с использованием CO₂.

Снижение себестоимости производства, как отмечено в работе [97] является проблемой для получения активированного угля. Авторы указывают, что микроволновая обработка древесных отходов может применяться для снижения себестоимости такой продукции.

Ими исследован процесс получения активного угля из оболочки ядра (коры) пальмы (широко доступного сельскохозяйственного отхода в Малайзии) с использованием микроволновой печи и привлечением метода математического планирования эксперимента, управляющими факторами в котором были время облучения, СВЧ-мощность, концентрация пропиточного вещества, в качестве которого использована фосфорная кислота, и соотношение пропитки сырья кислотой. Оптимизированными их значениями явились мощность СВЧ 800 Вт, время облучения 17 мин, коэффициент пропитки 2 и концентрация кислоты 85 %. Полученный в этих оптимальных условиях обработки сырья активный уголь имел высокую пористость и величину удельной поверхности 473,55 м²/г. Равновесие процессов адсорбции на нем удовлетворительно описывается с помощью изотермы Ленгмюра, а кинетика – уравнением псевдо-второго порядка. Максимальная величина поглощения им красителя метиленового синего составила 1000 мг/г. Представленная на рис. 13 характеристика низкотемпературного равновесия в системе «активированный уголь, полученный в оптимальных условиях – азот» указывает на принадлежность этого адсорбента к IV структурному типу.

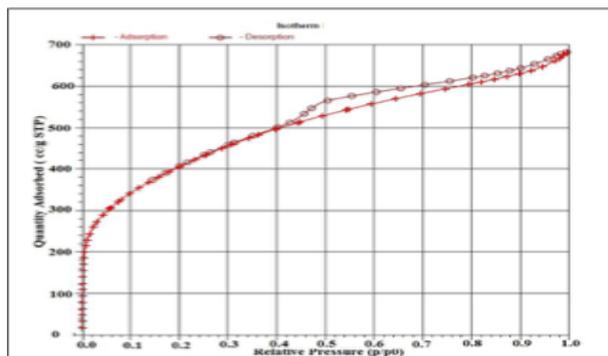


Рис. 13. Изотерма низкотемпературной адсорбции-десорбции азота полученным активированным углем

Представлены микрофотографии (SEM) и спектры поверхности (FTIR) сырья и полученного активного угля, свидетельствующие о дегидратации сырья и удалении из него водорода в процессе охарактеризованной термической

обработки.

Таким образом, охарактеризованное исследование, как подчеркивают авторы, характеризует весьма экономичный способ производства высокоэффективного активированного угля из мало ценной биомассы в виде сельскохозяйственных углеродсодержащих отходов. Оптимизированные технологические параметры процесса в сочетании с передовой микроволновой технологией сокращают время его реализации и потребление энергии, что должно сделать производство активированного угля для очистки сточных вод более перспективным.

В работе [98] выполнен пиролиз в кипящем слое фрагментов ядра пальмы (ПКС). Эксперимент проведен в интервале температур 479-555 °С с получением био-нефти (био-масла), био-угля и био-газа. Все био-масла проанализированы количественно и качественно с помощью ГХ-ПИД и ГХ-МС определений. Максимальное содержание фенольных соединений в био-нефти, образованной пиролизом при 500 °С, составило 24,8 % масс. Определенное методом внешнего стандарта максимальное содержание фенола в био-нефти составило 8,1 % масс. Полученное пиролизом био-масло использовано в синтезе фенольной смолы. Результаты такого использования свидетельствуют, что био-масло может заменить в данной технологии до 25 % масс. рыночного фенола. Био-уголь активирован с использованием CO_2 при конечной температуре активации 900 °С с различным временем активации (1-3 ч) для получения активного угля. Полученные активные угли были микропористыми, их максимальная удельная поверхности составляет 807 м²/г.

1.4. Выводы

Осуществленный обзор доступных источников информации позволяет подвести его итоги следующими заключениями:

- активные угли представляют собой уникальные материалы, обеспечивающие возможность глубокой очистки производственных выбросов и сбросов;
- широкое практическое использование коммерческих активных углей в задачах защиты окружающей среды от негативного воздействия названных выбросов и сбросов в развивающихся странах сдерживают высокие цены на них на мировых рынках;

- в Мьянме – стране с преобладанием в экономике аграрного сектора функционирование большого количества предприятий и производств технической и продовольственной ориентации сопровождается образование весьма крупных масс отходов растительного происхождения, к числу которых принадлежит, в частности, гуза-пая – полевые остатки возделывания хлопчатника;
- значительное число современных публикаций свидетельствует, что на базе названных отходов могут быть получены сравнительно дешевые углеродные адсорбенты, превосходящие в ряде случаев по прикладным (эксплуатационным) свойствам коммерческие активные угли;
- для национальной экономики страны представляет интерес оценка целесообразности и эффективности переработки с указанной целью гуза-пай, остающейся на собственных хлопковых плантациях после уборки урожая.

1.5. Задачи исследования

В соответствии с охарактеризованными выше выводами, задачи экспериментальной части исследования целесообразно выразить изложенными ниже основными позициями:

- определение показателей гуза-пай, как сырья для получения углеродных адсорбентов;
- выявление рациональных условий пиролиза гуза-пай и активации его зауглероженных продуктов водяным паром, как наиболее доступной в условиях Мьянмы совокупности приемов термического воздействия на эти отходы с целью получения углеродных адсорбентов;
- исследование пористой структуры и адсорбционно-технических свойств углеродных адсорбентов, полученных на базе гуза-пай;
- оценка значимых для разрабатываемой технологии характеристик побочных продуктов ключевых операций переработки гуза-пай на активные угли;
- изучение сопоставительной эффективности использования полученных углеродных адсорбентов в решении задач очистки и обезвреживания газовых и жидкофазных объектов;
- разработка аппаратурно-технологической схемы процесса производства активных углей на базе гуза-пай и его ориентировочного технико-экономического обоснования;
- выполнение примерной оценки ущерба, предотвращаемого хлопковыми плантациям реализацией разработанной технологии.

2. Объекты и методы исследования

В выполненной работе объектами исследования служили собственно гуза-пая, целевые и побочные продукты ее термической переработки, паровоздушные и жидкофазные образцы, служившие предметами углеадсорбционной обработки полученными из гуза-пай адсорбентами.

2.1. Объекты исследования

2.1.1. Сырьё и его характеристика

Представительный образец гуза-пай в виде цельных стеблей и их кусков различной длины массой около 7 кг был отобран в Мьянме на одной из плантаций хлопчатника после уборки урожая хлопка (рис. 14).



Рис. 14. Участки хлопковых плантаций перед сбором урожая

Доставленные в лабораторию сухие стебли хлопчатника механически фрагментировали на отдельные куски цилиндрической формы длиной 10-12 и диаметром 5-7 мм и размещали на хранение в негерметичную тару с целью обеспечения им воздушносухого состояния. Внешний вид подготовленного к изучению сырья характеризует фото, представленное на рис. 15.



Рис. 15. Массив фрагментов сырья, подготовленного к исследованию

Проведенными в условиях лаборатории измерениями выявлено, что насыпная плотность фрагментов подготовленного сырья в воздушно сухом состоянии составляет $0,3 \text{ кг/дм}^3$, а их прочность при истирании

несколько превосходит 99,5 %. Содержание в этом сырье золы и влаги по массе равно 4,4 и 2,7 % соответственно. Согласно анализу, выполненному в центре коллективного пользования (ЦКП) РХТУ им. Д.И. Менделеева, воздушно сухое сырье состоит в % по массе из 50,20 углерода, 6,32 водорода и 43,48 оцененного по разности кислорода.

Это же сырье, высушенное в электрическом шкафу при ~ 107 °С до постоянной массы, по результатам определений, выполненных в названном ЦКП, содержит углерод, водород и кислород в количестве 47,34, 5,62 и 47,04 % масс. соответственно. Его гравиметрическая плотность ($0,24$ кг/дм³) и прочность при истирании (94,5 %) при практически одинаковых геометрических размерах несколько ниже таковых воздушно сухого сырья.

Полученные в ЦКП с использованием электронной микроскопии СЭМ-фотографии поверхности фрагмента воздушно-сухой газа-пай наряду со спектрами элементного состава материала в отдельных произвольно выбранных ее точках и результатами их расшифровки представлены ниже в виде рис. 16 и 17 и табл. 6.

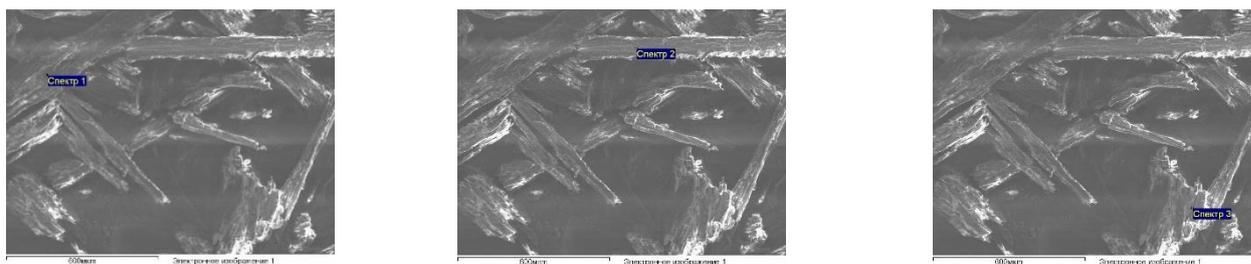
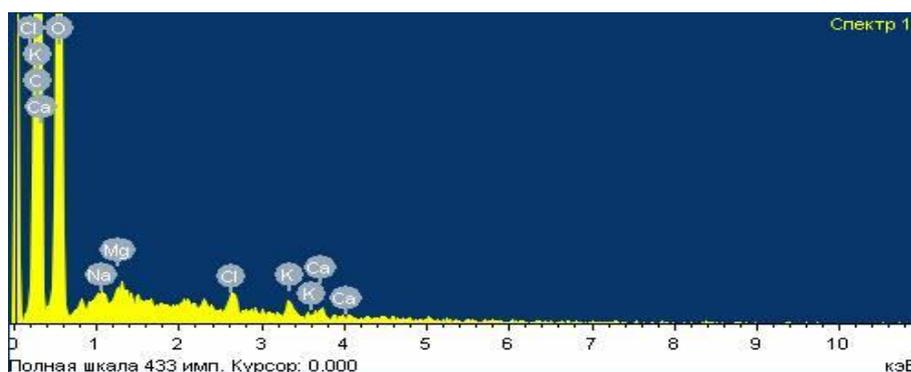


Рис. 16. Микрофотографии поверхности фрагмента сырья с обозначением точек анализа состава



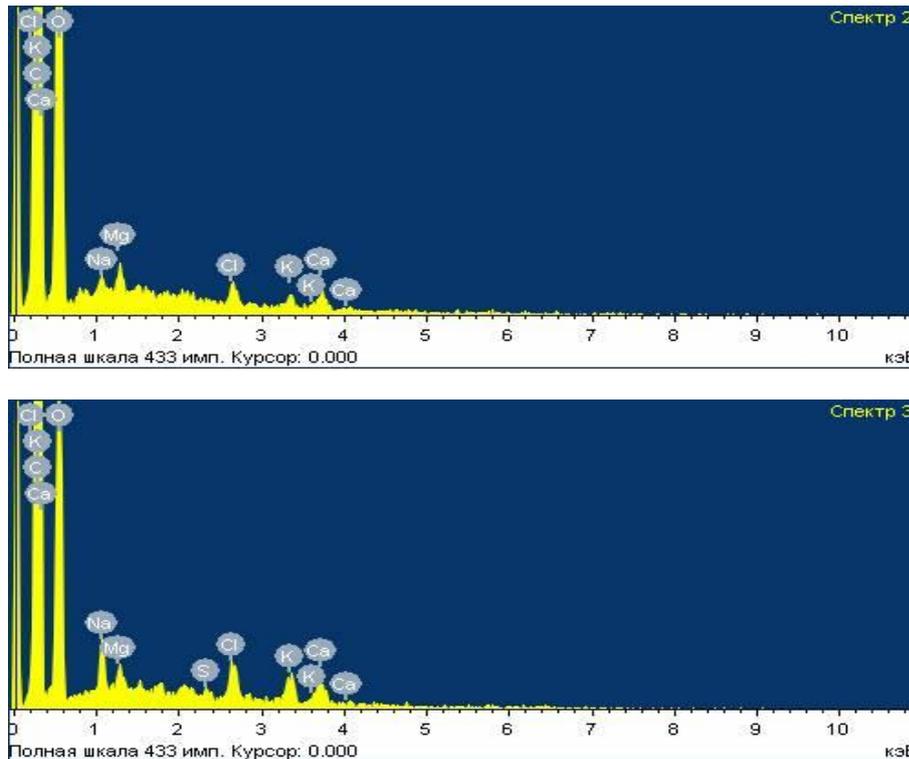


Рис. 17. Спектры поверхностных точек фрагмента гуза-пай

Таблица. 6.

Элементный состав поверхности фрагмента гуза-пай

Элемент	Содержание (массовое/атомное) согласно спектра			
	1	2	3	среднее
C	63,24/69,89	65,18/71,68	64,24/71,53	64,22/71,03
O	35,86/29,76	33,77/27,88	32,31/27,00	33,98/28,21
Na	0,05/0,03	0,12/0,07	0,81/0,47	0,33/0,19
Mg	0,11/0,06	0,22/0,12	0,25/0,14	0,19/0,11
Cl	0,32/0,12	0,26/0,10	0,84/0,32	0,47/0,18
K	0,25/0,98	0,18/0,06	0,78/0,27	0,40/0,44
Ca	0,17/0,05	0,28/0,09	0,57/0,19	0,23/0,11
S	- / -	- / -	0,20/0,09	0,07/0,03
Итого	100/100	100/100	100/100	

Сопоставление содержания углерода и кислорода на поверхности фрагментов гуза-пай по данным табл. 6 и в их объеме согласно представленной выше информации (50,20 C + 43,48 O) затруднено, в частности, из-за отсутствия в табл. 6 сведений о содержании водорода, что делает невозможной достоверную оценку характера распределения основных элементов (C, H и O) по радиусу этих фрагментов.

Вещественный химический состав гуза-пай согласно [65] представлен (в % масс.) 42,4 трудно гидролизующих полисахаридов, 29,5 гексозанов, 24,7 легко

гидролизующих полисахаридов, 23,9 пентозанов (без уроновых кислот) и 2,3 зольных соединений.

2.1.2. Целевые и побочные продукты пиролиза сырья и активации его карбонизата водяным паром

Применительно к карбонизатам и полученным из них активным углям в работе выполнены оценки их технических характеристик в виде ансамбля отражающих адсорбционно-структурные показатели этих материалов величин суммарного объема пор по воде (V_{Σ}), объемов сорбирующих пор (V_s) по парам H_2O , CCl_4 и C_6H_6 , поглощения йода (J_2) и красителя метиленового голубого (МГ). Для адсорбентов, полученных в рациональных условиях, изучено равновесие низкотемпературной адсорбции азота, ионообменные характеристики, выщелачиваемость в дистиллированной воде и ряд прикладных свойств, как агентов защиты биосферы от антропогенного загрязнения. Применительно к конденсатам и неконденсируемым газам операций пиролиза и активации, реализованным в тех же условиях, охарактеризованы составы, свойства и возможные направления использования. Сведены материальные балансы этих операций.

2.1.3. Сточная вода с территории коксохимического производства АО «Москокс»

В качестве одного из представительных объектов сложного состава, использованных в работе для иллюстрации эффективности использования полученного из гуза-паи активного угля, был образец стоков АО «Москокс», отобранный на изливе его сбросного коллектора № 1. Эти стоки согласно [100] переменны во времени по объему, составу и концентрации загрязняющих веществ (их примерную характеристику представляют данные таблицы 7), что делает целесообразным анализ находящихся в них органических примесей с привлечением интегральных их определений путем оценки содержания органического углерода.

Таблица 7.

Характеристика сточных вод выпуска № 1 АО «Москокс»

№ п/п	Определяемый показатель	ПДК, мг/л	Кол-во анализов		Концентрация, мг/л		
			всего	выше ПДК	сред.	min	max
1	2	3	4	5	6	7	8
1	pH	6,5-8,5	21 24	0 4	7,5 7,3	7,0 2,0	8,1 10,5
2	нефтепродукты	0,05	21 24	21 24	1,49 1,94	0,28 0,19	7,95 5,10
3	фенолы	0,001	21	21	0,094	0,004	0,291

			24	24	0,151	0,017	1,693
4	цианиды	0,05	21	1	0,01	0,00	0,08
			24	7	0,05	0,00	0,23
5	взвешенные вещества	10,75	21	21	43,00	11,00	262,00
			24	22	89,64	2,30	526,90
6	азот аммонийный	0,40	21	21	6,37	1,86	24,26
			24	22	4,57	0,30	11,20
7	прозрачность	не <13	21	2	18	8	25
			24	3	18	3	28
8	сульфаты	100	21	21	406	108	941
			24	21	222	31	453
9	железо общее	0,10	21	21	2,67	0,62	7,69
			24	24	4,33	0,13	13,53
10	хлориды	300	21	15	516	73	1644
			24	7	301	42	1650
11	сухой остаток	1000	21	18	1853	551	3670
			24	16	1347	447	5228

Примечание: верхняя и нижняя строки каждой позиции – данные разных лет

2.1.4. Другие жидкофазные объекты

Для установления сравнительных свойств углеродных адсорбентов, полученных из гуза-паи, как агентов фиксации плавающих нефтепродуктов, использована система, состоящая из водопроводной воды и сплошной пленки дизельного топлива толщиной 0,2 мм, на поверхность которой равномерно распределяли углеродный порошок.

2.1.5. Паровоздушные смеси н-бутанола

Для демонстрации сопоставительной способности активного угля на базе гуза-паи к извлечению паров летучих органических растворителей (ЛОР) из их смесей с воздухом в работе на примере паров н-бутанола (как наименее токсичных среди других широко используемых ЛОР) с привлечением охарактеризованной ниже установки (подраздел 2.2.3) изучены вопросы кинетики и равновесия их адсорбции этим поглотителем.

2.1.6. Модельные системы, на базе которых исследована эффективность использования полученного активного угля как агента детоксикации почв, загрязненных остатками пестицидов

Оценка эффективности использования полученных в работе активных углей как агентов детоксикации почв, загрязненных остатками пестицидов, проведена на примере выращивания рапса в качестве тест-культуры с использованием почвы, содержащей атразин (майазин), являющийся одним из основных гербицидов, используемых при выращивании риса – важнейшего для Мьянмы пищевого продукта.

2.2. Экспериментальные установки и способы выполнения исследований с их использованием

Основной массив проведенных в работе исследований, связанных с термическим воздействием на сырье и продукты его переработки, осуществлен с использованием охарактеризованных ниже установок лабораторного масштаба.

2.2.1. Установка для изучения процессов пиролиза сырья

Схему лабораторной установки для изучения процессов пиролиза гуза-паи характеризуют данные рис. 18.

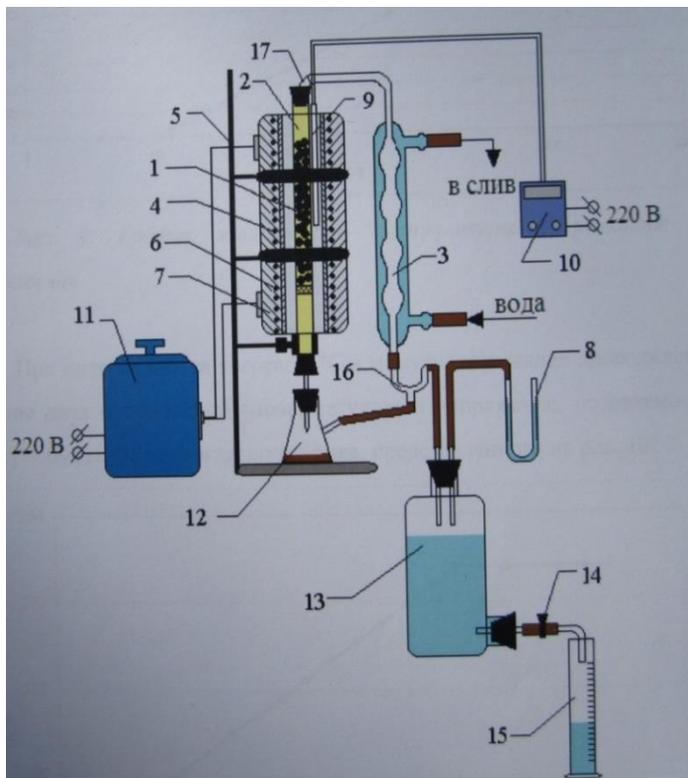


Рис. 18. Схема установки для исследования процессов пиролиза гуза-паи:

1 – испытуемый образец; 2 – реактор; 3 – водяной холодильник; 4 – электрическая печь; 5 – опорный штатив; 6 – обмотка печи; 7 – тепловая изоляция; 8 – манометр; 9 – термopара; 10 – милливольтметр; 11 – ЛАТР; 12 – сборник конденсата; 13 – аспиратор; 14 – кран; 15 – мерный цилиндр; 16 – делитель фаз; 17 – крышка реактора

С целью осуществления эксперимента навеску фрагментов гуза-паи массой около 40 г помещали на опорную сетку стального трубчатого реактора длиной 70 см с внутренним диаметром ~3,2 см, имеющего закручивающиеся крышки со штуцерами. Реактор посредством штатива

фиксируют в вертикально установленной керамической трубчатой электрической печи высотой 40 и внутренним диаметром ~6 см, имеющей внешнюю обмотку из нихромовой проволоки, запитываемой через ЛАТР вручную согласно имеющейся калибровке и защищенной асбестовой теплоизоляцией. Температуру в зоне пиролиза печи контролировали хромель-алюмелевой термопарой, соединенной с милливольтметром. Сырье нагревали с заданной интенсивностью до необходимой температуры и выдерживали при этой температуре нужное время. Результирующие пиролиз сырья горячие летучие продукты эвакуировали через штуцер верхней крышки реактора по пластиковому шлангу в водяной холодильник, имеющий делитель фаз и приемник конденсата, сообщающийся посредством штуцера нижней пробковой крышки реактора и пластикового шланга с его внутренней полостью. Несконденсированные газы пиролиза с целью оценки их объема направляли в заполненную водой бутыль-аспиратор, снабженную резиновой пробкой с двумя штуцерами, манометром и тубусом с краном, посредством которого из аспиратора периодически сливали в мерный цилиндр воду, таким образом поддерживая равенство уровней рабочей жидкости в обоих коленах манометра и избегая тем самым избыточного давления в системе.

Установка и ее оборудование размещены под разрежением внутри секции лабораторного вытяжного шкафа. По завершении процесса и остывании реактора продукт пиролиза извлекали, взвешивали, устанавливая его выход, и анализировали. С целью примерной оценки материального баланса процесса пиролиза измеряли объем и массу конденсата, аккумулированного в сборнике, а также суммарный объем слитой из бутыли-аспиратора воды, условно принимая его равным объему выделившихся неконденсируемых газов.

2.2.2. Установка для изучения процессов активации продукта пиролиза гуза-пай водяным паром

Процесс переработки карбонизата, полученного из СКО в оптимальных условиях ее пиролиза, на активные угли путем активации водяным паром изучен на лабораторной установке, схема которой представлена на рис. 19.

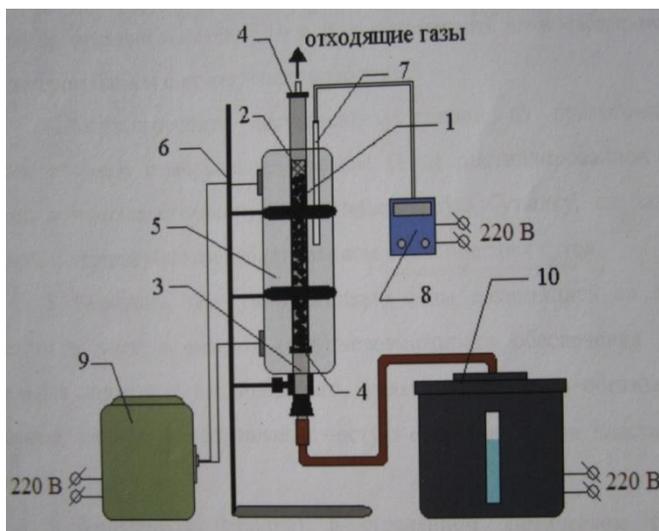


Рис. 19. Схема установки изучения процессов активации водяным паром карбонизата гуза-пай:

1 – карбонизат, 2 – сетчатая корзинка, 3 – реактор, 4 – зона инертной кусковой насадки, 5 – электрическая печь, 6 – штатив, 7 – термопара, 8 – манометр, 9 – бутыль-аспиратор, 10 – мерный цилиндр.

милливольтметр, 9 – ЛАТР, 10 – парогенератор

В процессе эксплуатации этой установки при выполнении каждого эксперимента навеску карбонизата массой около 40 г засыпали в цилиндрический стакан из латунной сетки, который размещали в стальном реакторе указанных выше размеров, фиксированном в вертикальной керамической трубчатой электрической печи, снабженной обмоткой из нихромовой проволоки и асбестовой теплоизоляцией. Температуру в печи регулировали лабораторным автотрансформатором с использованием имеющейся его калибровки и контролировали с помощью термопары, соединенной с милливольтметром. Для производства водяного пара предусмотрен парогенератор, производительность которого регулируется числом его включаемых в работу электронагревателей (ТЭНов). Пар направляли в реактор с заданным расходом через теплоизолированную магистраль и штуцер верхней крышки.

Для выявления рациональных условий активации меняли интенсивность нагревания карбонизата, предельные температуры и длительность выдержки при них обрабатываемого материала, а также удельный расход водяного пара, подавая последний в реактор с началом нагревания образца.

По окончании процесса и остывании реактора полученный активный уголь извлекали и взвешивали, определяя его выход. С целью оценки материального баланса активации этот процесс был проведен в установленных рациональных условиях на установке, охарактеризованной выше (рис. 18), со сбором конденсата и установлением суммарного объема выделившихся неконденсируемых газов.

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

Устройство установки для изучения кинетики и равновесия в системе «ПВС – активный уголь» охарактеризовано на схеме рис. 20. В работе эта установка использована для изучения кинетики и равновесия адсорбции полученным из гуза-паи активным углем паров н-бутанола, как представителя летучих органических растворителей (ЛОР), из их смесей с воздухом различных концентраций.

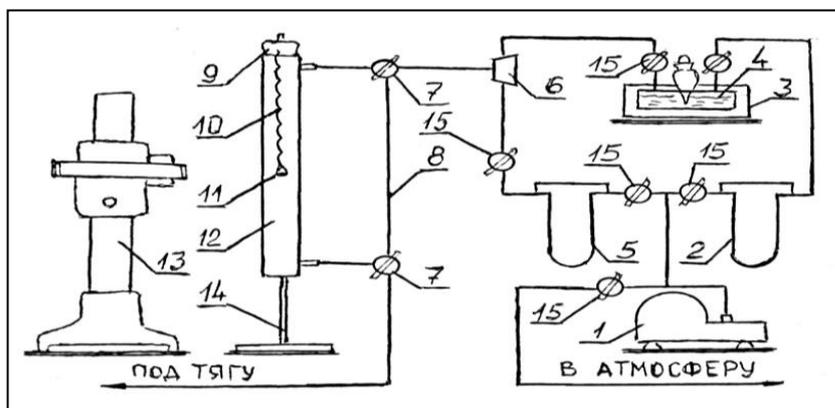


Рис. 20. Схема лабораторной установки для изучения кинетики и равновесия адсорбции паров летучих органических растворителей из их смесей с воздухом:

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

При выполнении испытания воздух из компрессора разделяли на два потока, оценивая их расходы калиброванными реометрами. Поток одного из них насыщали в «гуське» парами бутанола и затем смешивали в заданной пропорции с чистым воздухом другого реометра, обеспечивая результирующий поток с заданным значением p/p_s .

Процесс насыщения испытуемого адсорбента парами н-бутанола осуществляли в проточном трубчатом реакторе- адсорбер с фиксированной на крючке его крышки загнутым концом кварцевой спиральной пружины, являющейся высокочувствительными микровесами. На ее нижнем изогнутом конце одета выполненная из тонкой латунной проволоки корзиночка, в которую помещали 2-3 фрагмента испытуемого адсорбента. Поток ПВС единовременным поворотом трехходовых кранов направляли в реактор, фиксируя время начала эксперимента. Насыщение частиц адсорбента парами углеводорода вызывало некоторое растяжение кварцевой пружины, что фиксировали катетометром. Его объектив при каждом измерении о фокусировали на репере - оконечности крючка нижнего витка пружины. Через заданные промежутки времени поток ПВС поворотом трехходовых кранов направляют по байпасной линии под тягу, одновременно выключая секундомер. Затем, выждав успокоение пружины в реакторе, катетометром оценивали изменение положения репера и трехходовыми кранами вновь направляли ПВС в реактор, снова включая секундомер. Данные операции выполняли до полного насыщения адсорбента, фиксируемого прекращением растяжения пружины в последних двух-трех измерениях.

2.2.4. Термографические исследования

Термическое поведение сырья и целевого продукта его пиролиза изучено с привлечением дериватографа Q-1200 фирмы MOM (Венгрия) при равномерном нагревании образцов от комнатной температуры до 900 °С в течение 100 мин в атмосферах азота и воздуха. Прибор обеспечивал возможность одновременной фиксации 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.

2.2.5. Контакт и разделение фаз при оценке растворимости в воде углеродных поглотителей и углеадсорбционной обработке жидких сред

Контакт исследуемых углеродсодержащих материалов в виде порошков с отобранными образцами охарактеризованной выше сточной воды 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.

2.3. Аналитические средства и методики

В работе использована совокупность различных приемов, обеспечившая оценку показателей выполненных определений.

2.3.1. Определение элементного состава

Установление элементного состава сырья (гуза-паи) и полученных из него в рациональных условиях карбонизата и активного угля выполнено с привлечением оборудования ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева.

2.3.2. Определение содержания влаги

Влагосодержание изучаемых материалов оценено согласно стандарту [101].

2.3.3. Определение содержания золы

Сущность метода установления содержания золы состоит в сжигании (озолении) навески испытуемого образца в муфельной печи, прокаливании зольного остатка до постоянной массы при температуре 850 ± 25 °С и взвешивании полученного остатка [102].

2.3.4. Определение суммарного объема пор

Эти определения выполнены в соответствии со стандартом [103] с использованием дистиллированной воды.

2.3.5. Определения объёмов сорбирующих пор

Для определения объёма сорбирующих пор адсорбентов использован эксикаторный метод, согласно которому навеску образца помещают в заранее взвешенный открытый бюкс, который ставят в эксикатор с налитой на дно жидкостью (вода, бензол и другие вещества) на сутки. Затем бюкс, плотно

закрывают крышкой, достают из эксикатора и взвешивают, определяя величину поглощения.

2.3.6. Определение прочности при истирании

Эксперименты этого плана проведены в соответствии со стандартом [104].

2.3.7. Определение сорбционной активности по йоду

Сорбционная активность полученных адсорбентов по молекулярному йоду оценена в соответствии с [102].

2.3.8. Определение сорбционной активности по метиленовому голубому

Данные определения выполнены также согласно стандарту [102].

2.3.9. Газохроматографическое определение органического углерода (ОУ) в сточной воде

Метод газохроматографического определения органического углерода, охарактеризованный в работе [105], использован с целью установления эффективности углеадсорбционной обработки сточной воды АО «Москокс», содержащей сложный и не четко определенный ансамбль загрязняющих веществ. Суть метода заключается в хроматографическом разделении композиции воздуха и диоксида углерода, получаемой окислением насыщенным раствором персульфата калия органических загрязняющих веществ в отобранной пробе сточной воды, и фиксации его результатов на хроматографе, снабженном детектором по теплопроводности с использованием калибровочного графика.

2.3.10. Метод низкотемпературной адсорбции азота

Оценка пористой структуры полученных углеродных адсорбентов использован общепринятый метод низкотемпературной адсорбции азота [2] с привлечением автоматизированного оборудования центра коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

3.1. Термографические исследования

На рис. 21 и 22 представлены полученные в защитной среде азота и в атмосфере стесненного доступа воздуха термограммы порошков фрагментов гуза-пай и полученного из нее карбонизата.

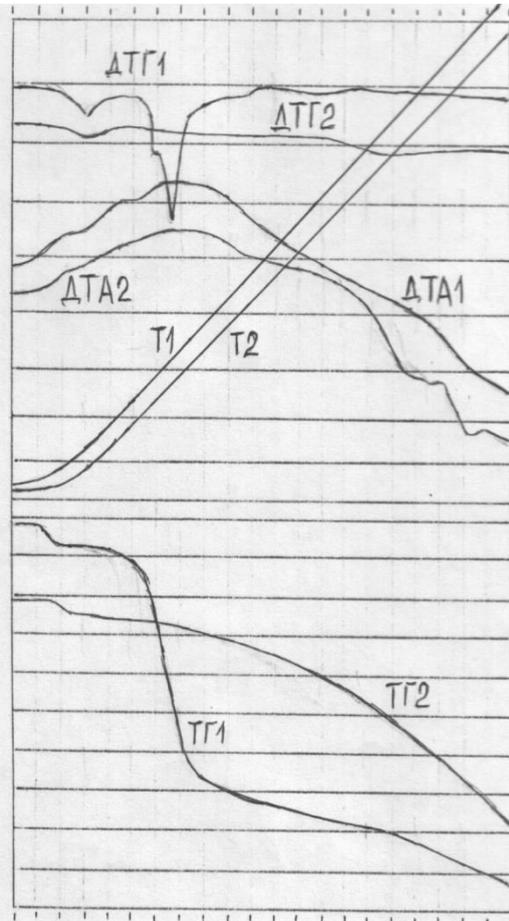
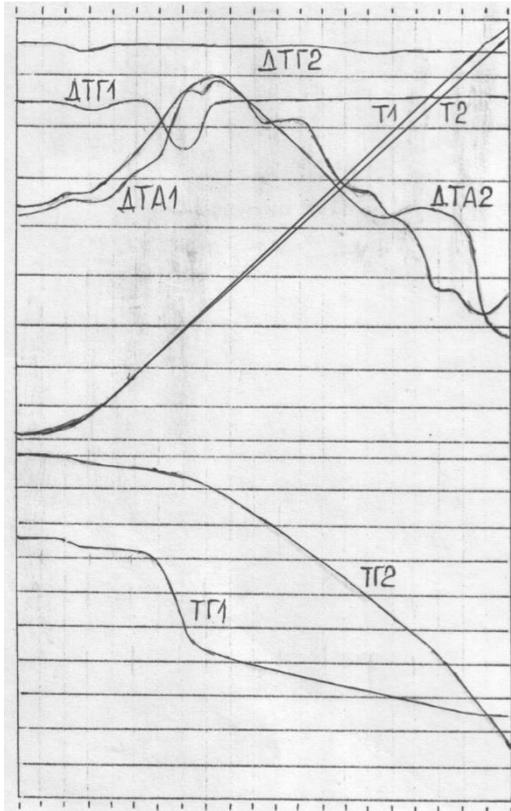


Рис. 21. Термограммы порошка гуза-пай (1, навеска 188,6 мг, шкала ТГ 200 мг) и полученного из нее карбонизата (2, навеска 308,5 мг, шкала ТГ 200 мг) при нагревании образцов в атмосфере азота

Вид кривой ТГ1 рис. 21 типичен для материалов растительной природы [106, 107]. В изученной температурной области термическую деструкцию гуза-пай характеризуют 5 стадий, причем количественная обработка представленной информации позволяет оценить потери массы в различных температурных интервалах и сделать заключение о целесообразности изучения пиролиза гуза-пай в температурной области с минимальным уровнем около 500 °С.

Аналогичную информацию дает и анализ кривой ТГ2 термограммы рис. 21. Он позволяет констатировать, что деструкция карбонизата гуза-пай в защитной атмосфере имеет трехступенчатый характер, а минимально целесообразный уровень термического воздействия на него при активации водяным паром близок 750 °С. При резких отличиях видов кривых ТГ1 и ТГ2 формы кривых ДТА рис. 21 указывают на близкую схожесть тепловых механизмов термической деструкции испытанных материалов в интервале ~20-550 °С и, напротив, на существенные их различия в температурной области выше ~600 °С.

Термограммы рис. 22 отражают поведение гуза-пай и ее карбонизата в условиях равномерного нагревания с ограниченным доступом атмосферного воздуха в слой порошкового материала. Сопоставление кривых ТГ и ДТА рис. 21 и 22 позволяет заключить, что такие несанкционированные поступления в действующие агрегаты пиролиза и активации могут заметно влиять как на характер разложения сырья и его карбонизата, так и на количественные и качественные показатели обоих процессов.



Следует отметить и значительно большую сложность характеризуемого кривыми ДТА теплового поведения обоих образцов при их нагревании с ограниченным доступом воздуха (рис. 22) в сравнении с нагреванием в защитной атмосфере (рис. 21).

Рис. 22. Термограммы порошка гуа-пай (1, навеска 250,5 мг, шкала ТГ 500 мг) и полученного из нее карбонизата (2, навеска 278,9 мг, шкала ТГ 200 мг) при нагревании образцов в воздушной атмосфере

Вместе с этим использование качественных и количественных данных термографических испытаний при исследовании реальных технологических процессов по причинам масштабирования, прежде всего, ограничено практически их чисто описательным характером.

3.2. Изучение рациональных условий пиролиза сырья

Установление целесообразных условий пиролиза сырья начато с исследования влияния на выход и технические характеристики зауглероженного (карбонизированного) продукта интенсивности нагревания воздушно сухого сырья в наиболее часто используемом интервале ее величин, составляющем 5-20 °С/мин, до произвольно выбранной температуры (650 °С) обычно используемой области термического воздействия при пиролизе растительного сырья [73 77, 85, 89, 94]. Полученные в условиях отсутствия изотермической выдержки экспериментальные результаты характеризуют данные табл. 8.

Таблица. 8.

Влияние интенсивности пиролиза сырья до 650 °С на технические характеристики карбонизатов

Интенсивность нагревания, °С/мин	V_{Σ} , см ³ /г	V_s , см ³ /г			МГ, мг/г	J_2 , мг/г	Выход, %
		H ₂ O	CCl ₄	C ₆ H ₆			
5	1,78	0,07	0,02	0,04	4,8	76,2	30,66
10	1,74	0,09	0,03	0,09	4,8	76,8	29,16
15	1,75	0,12	0,04	0,13	4,8	80,0	27,16
20	1,64	0,11	0,05	0,12	4,2	69,9	25,96

Графическое представление данных табл. 8 на рис. 23 и 24 наглядно выражает практически линейные зависимости характеризуемых показателей полученных карбонизатов от интенсивности нагревания сырья, хотя тенденции их различны: для показателей V_s они положительны (возрастают), а для показателей V_Σ , МГ и выхода, напротив, отрицательны (сокращаются), проходя через максимум в случае J_2 .

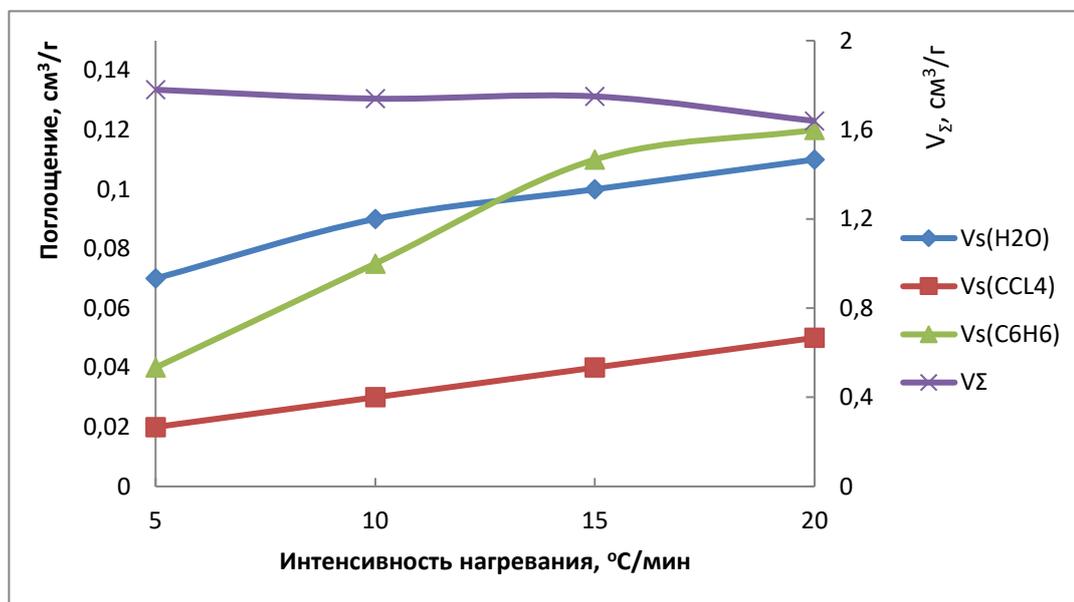


Рис. 23. Зависимости показателей V_Σ и V_s полученных карбонизатов от интенсивности пиролиза сырья

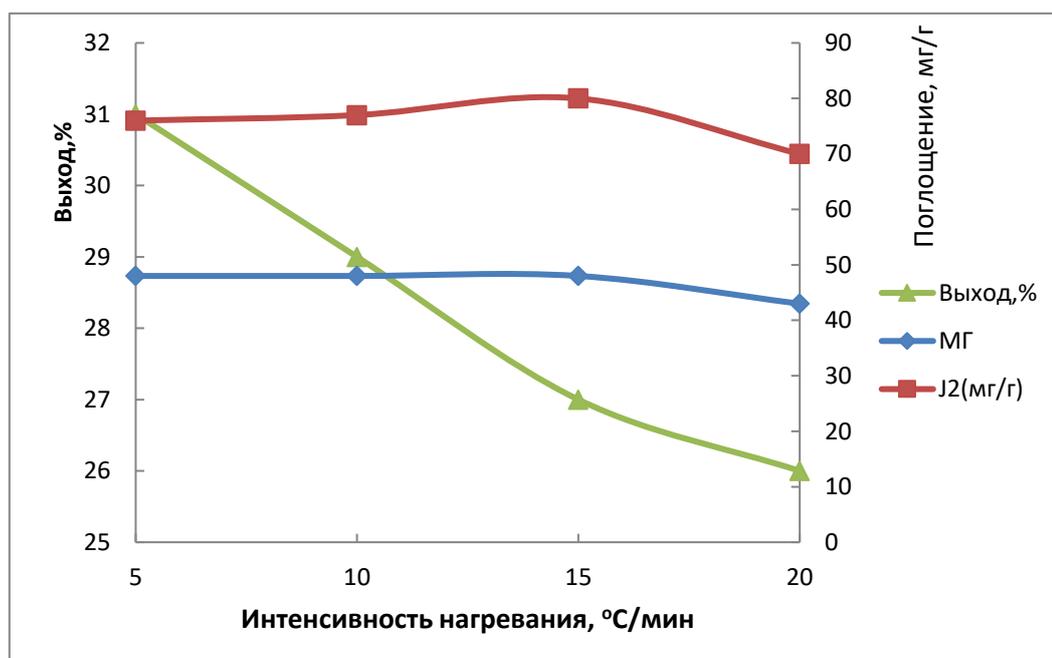


Рис. 24. Зависимости показателей выхода, МГ и J_2 полученных карбонизатов от интенсивности пиролиза сырья

Анализ охарактеризованной в табл. 8 и на рис. 23 и 24 информации позволяет констатировать рациональность использования в дальнейших экспериментах интенсивности нагревания сырья при пиролизе, составляющей 10-15 °С/мин.

Оцененное влияние на те же показатели целевых продуктов пиролиза фрагментов гуза-пай конечной температуры пиролиза выражают данные табл. 9.

Таблица. 9.

**Влияние конечной температуры пиролиза сырья
на технические характеристики карбонизатов
(интенсивность нагревания 15 °С/мин, без изотермической выдержки)**

Предельная температура, °С	V_{Σ} , $\text{см}^3/\text{Г}$	V_s , $\text{см}^3/\text{Г}$			МГ, мг/Г	J_2 , мг/Г	Выход, %
		H_2O	CCl_4	C_6H_6			
500	1,51	0,10	0,02	0,09	4,19	53,3	29,26
550	1,52	0,09	0,02	0,10	4,79	58,1	29,03
600	1,56	0,08	0,02	0,10	6,98	63,6	28,90
650	1,58	0,11	0,02	0,10	7,70	68,0	28,06
700	1,60	0,09	0,03	0,10	7,78	76,2	27,60
750	1,62	0,10	0,03	0,10	7,78	82,5	27,16

Более наглядно данные табл. 9 выражают графики рис. 25 и 26.

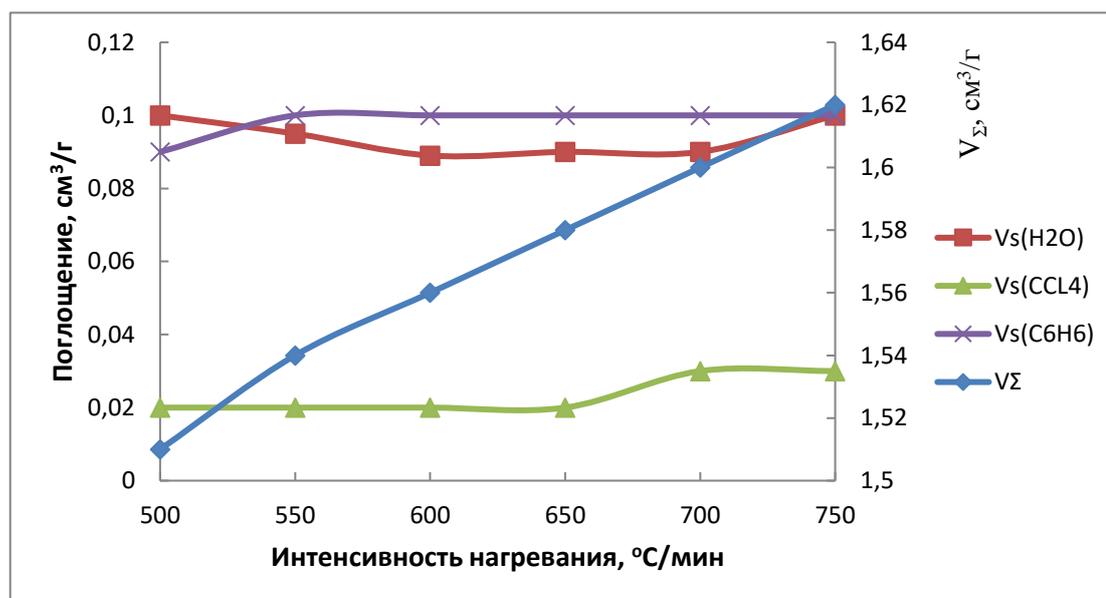


Рис. 25. Зависимости показателей V_{Σ} и V_s полученных карбонизатов от предельной температуры пиролиза сырья

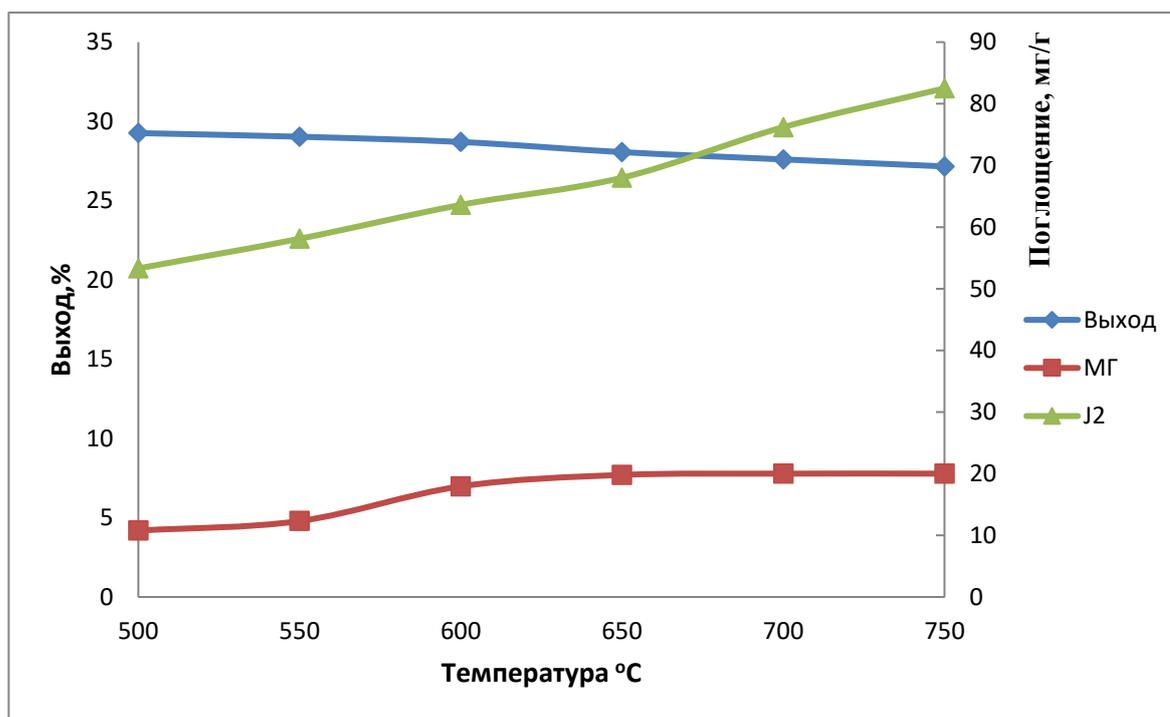


Рис. 26. Зависимости показателей выхода, МГ и J₂ полученных карбонизатов от предельной температуры пиролиза сырья

Зависимости, характеризуемые табл. 9 и рис. 25 и 26, как и таковые табл. 8 и рис. 23 и 24, близки линейным, однако для V_{Σ} , МГ и J₂ величины по-разному растут с температурой, для V_s практически не меняются, а для выхода карбонизата сокращаются. Сопоставление сведений, представленных в табл. 9 и на рис. 25 и 26, указывает на рациональность использования конечной температуры пиролиза фрагментов гуза-паи, равной 750 °С.

В табл. 10 освещена зависимость названных показателей карбонизатов от широкого интервала длительности (0–120 мин) их изотермической выдержки при конечной температуре пиролиза 750 °С.

Таблица. 10.

Влияние длительности изотермической выдержки на технические характеристики карбонизатов (интенсивность нагревания 10 °С/мин, конечная температура 750 °С)

Длительность выдержки, мин	V_{Σ} , см ³ /Г	V_s , см ³ /Г			МГ, мг/Г	J ₂ , мг/Г	Выход, %
		H ₂ O	CCl ₄	C ₆ H ₆			
0	1,58	0,07	0,02	0,09	8,08	76,2	28,50
10	1,51	0,09	0,03	0,12	8,17	72,4	28,06
30	1,44	0,09	0,03	0,12	8,29	68,6	26,60
60	1,38	0,11	0,04	0,13	8,38	67,8	26,13
120	1,46	0,09	0,03	0,11	10,18	63,5	25,01

Интерпретация данных табл. 10 в виде графиков рис. 27 и 28 обеспечивает их более наглядное восприятие.

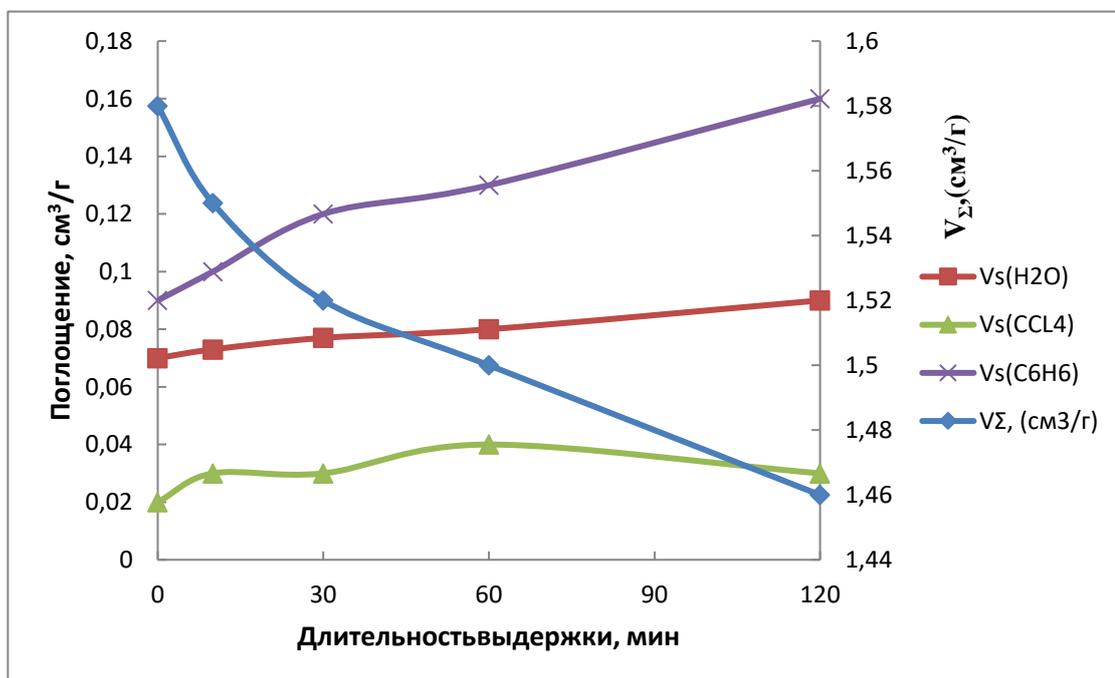


Рис. 27. Зависимости показателей V_{Σ} и V_s полученных карбонизатов от длительности изотермической выдержки при 750 °C

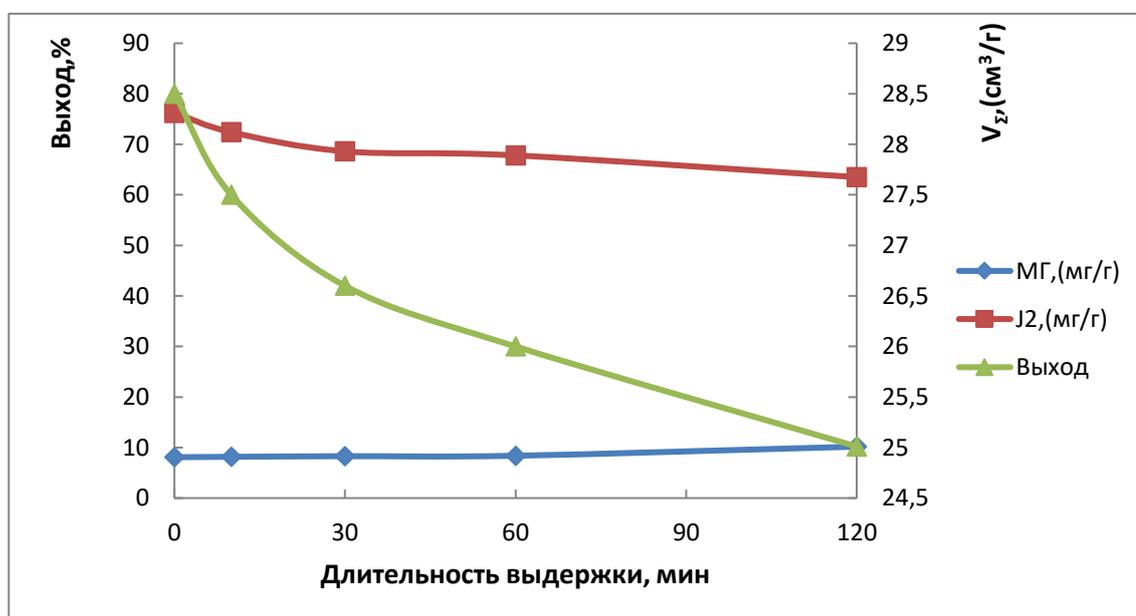


Рис. 28. Зависимости показателей выхода, МГ и J_2 полученных карбонизатов от длительности изотермической выдержки при 750 °C

Зависимости, представленные в табл. 10 и на рис. 27 и 28, как и аналогичные охарактеризованных выше экспериментов этой серии, близки линейным, но выражают различные тенденции изменения. Так, с увеличением длительности изотермической выдержки показатели V_{Σ} , выхода и J_2 падают, величины V_s меняются мало, а для МГ слабо растут. В целом же эта информация позволяет заключить о рациональности использования длительности изотермической выдержки, составляющей 60 мин.

Таким образом, сочетание интенсивности нагревания сырья в 10 °С/мин, конечной температуры 750 °С и длительности изотермической выдержки при ней полученного карбонизата 60 мин можно рассматривать как целесообразные условия пиролиза, обеспечивающие как практически приемлемые технические характеристики целевого продукта, так и его значительный выход.



Зерна, полученного из воздушно сухого сырья карбонизата длиной 7-12 и диаметром 3-5 мм (рис. 29) имеют характерный металлический блеск, насыпную плотность 0,19 кг/дм³ и прочность при истирании несколько большую 86 %.

Рис. 29. Массив зерен карбонизата

Технические характеристики карбонизатов, полученных в указанных рациональных условиях из воздушно сухого (ВС) и абсолютно сухого (АС) сырья, представлены в табл. 11.

Таблица. 11.

Сравнительные характеристики целевых продуктов пиролиза сырья различной влажности

Сырье	Выход, %	V_{Σ} , см ³ /г	V_s H ₂ O, см ³ /г	V_s CCl ₄ , см ³ /г	V_s C ₆ H ₆ , см ³ /г	МГ, мг/г	J_2 , мг/г
ВС	26,13	1,44	0,13	0,03	0,13	8,38	69,85
АС	31,42	1,32	0,13	0,025	0,12	6,59	71,12

Анализ данных табл. 11 свидетельствует о заметно большем выходе карбонизата при пиролизе высушенного сырья относительно воздушно сухого и весьма слабых различиях в величинах других показателей этой таблицы. Наряду с этим гравиметрическая плотность карбонизата, полученного из абсолютно сухого сырья, несколько выше (0,24 кг/дм³), а прочность зерен аналогичного размера при истирании несколько ниже (78 %). Совокупность этих фактов наряду со значительными затратами энергии на сушку сырья свидетельствует о нецелесообразности ее осуществления.

Частицы карбонизата длиной 7-12 и диаметром 3-5 мм имеют гравиметрическую плотность около 0,19 кг/дм³, влажность в воздушно-сухом состоянии 1,9 % и зольность 5,6 %. Элементный состав их органической части

представлен (в масс. %) 1,49 водорода, 34,05 определенного по разности кислорода и 65,74 углерода. Прочность зерен карбонизата при истирании близка 86 %.

Внешний вид поверхности фрагмента карбонизата иллюстрируют фото рис. 30.



Рис. 30. Микрофотографии поверхности фрагмента карбонизата гуза-пай

Спектры элементного состава вещества поверхности фрагмента карбонизата гуза-пай в ее произвольных точках (см. рис. 30) представлены на рис. 31.

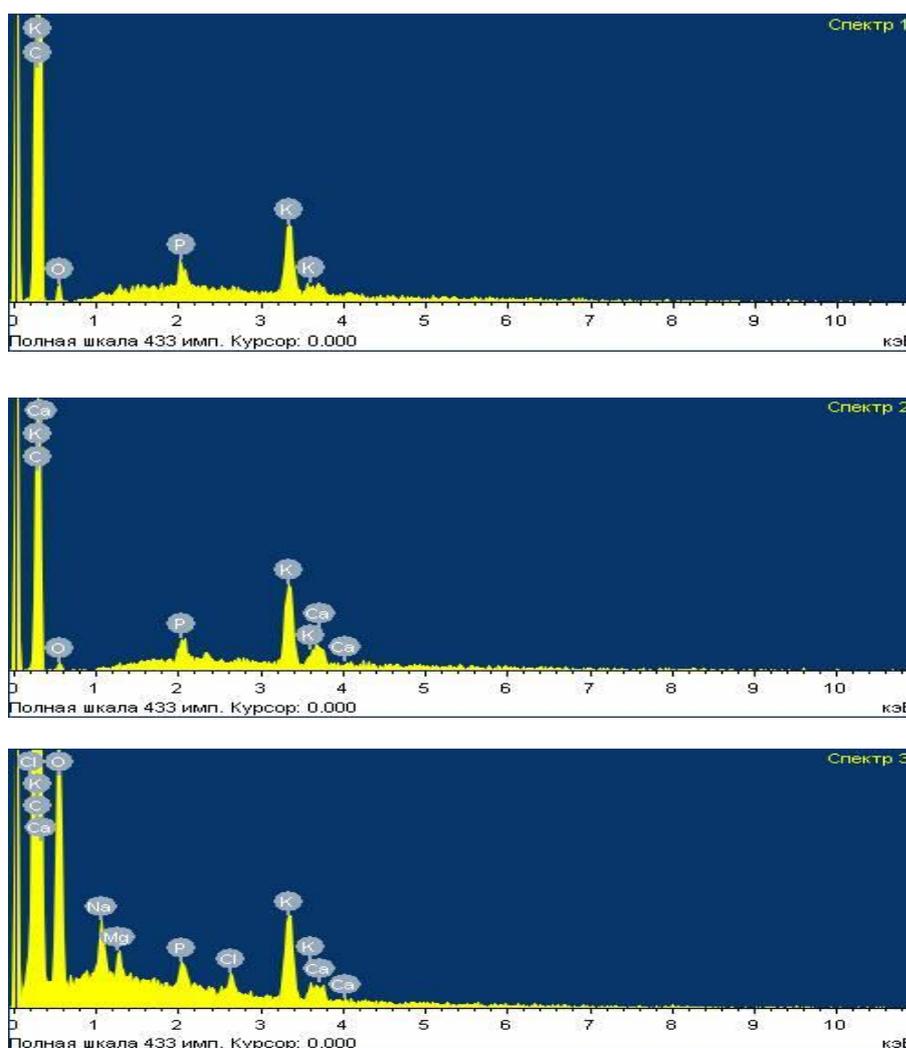


Рис. 31. Спектры элементного состава поверхности фрагмента карбонизата гуза-пай в точках, обозначенных на рис. 30

В табл. 12 приведена оценка усредненного элементного состава поверхности фрагмента карбонизата гуза-паи.

Таблица. 12.

Элементный состав поверхности фрагмента карбонизата гуза-паи

Элемент	Содержание (массовое/атомное) согласно спектру			
	1	2	3	среднее
C	87,38/93,59	70,53/86,02	85,85/89,78	81,25/89,80
O	4,52/3,64	5,06/4,63	12,00/9,42	7,19/5,90
P	1,30/0,54	2,46/1,16	0,17/0,07	1,31/0,59
K	6,80/2,24	17,48/6,55	1,16/0,37	8,48/3,05
Ca	- / -	4,47/1,63	0,20/0,06	1,56/0,56
Na	- / -	- / -	0,32/0,17	0,11/0,06
Mg	- / -	- / -	0,12/0,06	0,04/0,02
Cl	- / -	- / -	0,17/0,06	0,06/0,02
Итого:	100/100	100/100	100/100	

Сопоставление данных табл. 12 и 6 свидетельствует о резком увеличении содержания углерода на поверхности карбонизата по сравнению с поверхностью сырья (~81 против ~64 %) и, напротив, о еще более значительном сокращении содержания кислорода (с ~34 до ~7 %).

Пиролиз гуза-паи приводит к образованию не только древесного угля-сырца, но и получению из охлаждаемых в водяном холодильнике водой комнатной температуры парогазовых продуктов ее термической деструкции в виде конденсата и неконденсирующихся газов. Материальный баланс этой операции, проведенной в указанных выше целесообразных условиях, характеризуют данные табл. 13.

Таблица. 13.

Материальный баланс пиролиза воздушно сухой гуза-паи

Статьи баланса			
В граммах		В процентах по массе	
Приход	Расход	Приход	Расход
Гуза-пая - 30	Карбонизат – 8 Конденсат – 11 Газы – 11*	Гуза-пая - 100	Карбонизат – 26,67 Конденсат – 36,67 Газы – 36,66*
Итого: 30	Итого: 30	Итого: 100	Итого: 100

*по разности

Результаты, представленные в табл. 13, свидетельствуют, что целевой продукт составляет чуть более четверти от массы сырья, указывая на значимость вопросов, связанных с обращением с попутной продукцией операции пиролиза.

3.3. Исследование рациональных условий активации карбонизата гуза-паи водяным паром

Согласно результатам выполненных термографических исследований карбонизата гуза-паи и литературным данным [68], наиболее рациональную область термического воздействия на этот материал при его активации водяным паром представляет интервал температур 750-850 °С. Руководствуясь этой информацией, исследования рациональных условий реализации этого процесса с использованием полученного карбонизата начаты с установления влияния температуры на выход и структурно-адсорбционные свойства получаемого активного угля, руководствуясь данными работы [68]. Полученные при этом экспериментальные результаты представлены в табл. 14.

Таблица. 14.

Влияние конечной температуры активации карбонизата водяным паром на технические характеристики активного угля (интенсивность нагревания 5 °С/мин, изотермическая выдержка 45 мин)

Предельная температура, °С	V _Σ , см ³ /Г	V _s , см ³ /Г			МГ, мг/г	J ₂ , мг/г	Выход*, %
		H ₂ O	CCl ₄	C ₆ H ₆			
750	1,50	0,17	0,21	0,23	95,79	44,45	65
800	1,79	0,23	0,26	0,26	203,56	34,29	75
850	1,31	0,18	0,11	0,20	143,69	44,45	60
900	-	-	-	-	-	-	0

*по отношению к карбонизату

Продукт, полученный активацией в характеризуемых табл. 14 условиях при 900 °С, при извлечении из реактора рассыпался в серо-белый порошок (золу) с единичными вкраплениями черного цвета, что исключало целесообразность оценки его показателей. В целом же данные табл. 14 указывают на рациональность выбора температуры активации, близкой 800 °С, что примерно соответствует температуре, рекомендованной в работе [68].

Влияние на результативность процесс активации интенсивности нагревания карбонизата гуза-паи иллюстрирует информация, представленная в табл. 15.

Таблица. 15.

**Влияние интенсивность нагревания карбонизата при его активации
водяным паром с удельным расходом 15 г/г на технические характеристики
активного угля
(предельная температура 800 °С, без изотермической выдержки)**

Скорость нагревания, °С/мин	V _Σ , см ³ /Г	V _s , см ³ /Г			МГ, мг/г	J ₂ , мг/г	Выход*, %
		H ₂ O	CCl ₄	C ₆ H ₆			
5	1,87	0,25	0,33	0,29	31,75	44,45	55
10	1,97	0,20	0,14	0,24	38,10	63,5	37

*по отношению к карбонизату

Сведения, характеризующие табл. 15, указывают на большую эффективность использования меньшей из изученных скоростей нагревания в процессе активации карбонизата гуза-пай водяным паром, что, однако, существенно сказывается на его длительности при небольших в целом различиях в качестве целевого продукта, что, вероятно, должно свидетельствовать в пользу выбора большей из изученных интенсивностей нагревания в процессе активации, чему, тем не менее, противоречит существенное сокращение выхода целевого продукта.

Наряду с этим предварительно выполненными (оценочными) экспериментами установлено весьма слабое влияние на качество целевого продукта в охарактеризованных условиях активации низких удельных расходов водяного пара, составляющих менее 10 г на 1 г получаемого активного угля. В этой связи влияние этого параметра на результативность процесса активации оценено в пределах 10-30 г/г. Результаты исследования зависимостей выхода и характеризующих показателей получаемых активных углей от удельного расхода водяного пара в названных его границах представлены в табл. 16.

Таблица. 16.

**Влияние удельного расхода водяного пара на выход и технические
характеристики активного угля (интенсивность нагревания 10 °С/мин,
конечная температура 800 °С, без изотермической выдержки)**

Удельный расход водяного пара, г/г	V _Σ , см ³ /Г	V _s , см ³ /Г			МГ, мг/г	J ₂ , мг/г	Выход*, %
		H ₂ O	CCl ₄	C ₆ H ₆			
10	1,78	0,10	0,07	0,15	47,90	63,50	43
15	2,03	0,14	0,15	0,24	59,88	69,85	52,5
20	1,84	0,13	0,06	0,18	35,92	38,10	64

*по отношению к карбонизату

Анализ сведений, представленных в табл. 16, указывает на целесообразность выбора удельного расхода водяного пара, составляющего 15 г/г.

Изучение влияния длительности изотермической выдержки на значения характеризующих показателей активных углей иллюстрируют данные табл. 17.

Таблица. 17.

Влияние длительности изотермической выдержки на технические характеристики активных углей (интенсивность нагревания 5 °С/мин, предельная температура 800 °С, удельный расход водяного пара 15 г/г)

Длительность выдержки, мин	V_{Σ} , $\text{см}^3/\text{г}$	V_s , $\text{см}^3/\text{г}$			МГ, $\text{мг}/\text{г}$	J_2 , $\text{мг}/\text{г}$	Выход*, %
		H_2O	CCl_4	C_6H_6			
30	1,86	0,24	0,32	0,29	140,69	31,75	78,5
45	1,79	0,23	0,26	0,26	203,56	34,29	75,0
60	2,14	0,30	0,22	0,24	155,00	44,45	64,3

*по отношению к карбонизату

Как следует из данных табл. 17, выбор длительности изотермической выдержки следует ограничить 45-ю минутами.

Таким образом, итогом рассмотрения ансамбля результатов, полученных при изучении процесса активации карбонизата гуза-паи водяным паром, является заключение о целесообразности использования для его осуществления нагревания этого материала с интенсивностью 5 или 10 °С/мин при удельном расходе водяного пара 15 кг на 1 кг получаемого активного угля до 800 °С и длительность выдержки при этой температуре, составляющей 45 мин. Именно такие условия обеспечивают рациональное сочетание выхода и технических характеристик (см. табл. 18) получаемого активного угля.

Таблица. 18.

Технические характеристики активного угля, полученного в рациональных условиях

V_{Σ} , $\text{см}^3/\text{г}$	V_s , $\text{см}^3/\text{г}$			МГ, $\text{мг}/\text{г}$	J_2 , $\text{мг}/\text{г}$	Выход, %
	H_2O	CCl_4	C_6H_6			
1,79	0,23	0,26	0,26	203,56	34,29	75*

* к карбонизату



Сопоставление данных табл. 18 и табл. 11 (верхняя строка) указывает на развитие пористой структуры при переходе от карбонизата к активному углю и в целом на улучшение ее качества.

О внешнем виде фрагментов полученного активного угля, не имеющих свойственного карбонизату металлического блеска и характеризующихся матовой поверхностью, дает представление фото рис. 32.

Рис. 32. Массив фрагментов активного угля

Сохранившие начальную форму гранулы активного угля имеют длину 7-10 и диаметр 3-5 мм. Их характеризует весьма существенно сократившийся по сравнению с карбонизатом показатель прочности при истирании (53 %), на что указывают, в частности, осколки и трещины гранул, фиксированные рис. 32, и гранулометрическая плотность, близкая $0,13 \text{ кг/дм}^3$.

Рис. 33 представляет микрофотографии поверхности фрагмента активного угля с указанием точек, для которых выполнен элементный анализ. Данные последнего представлены на рис. 34 в виде спектров и количественно сопоставлены в табл. 19.

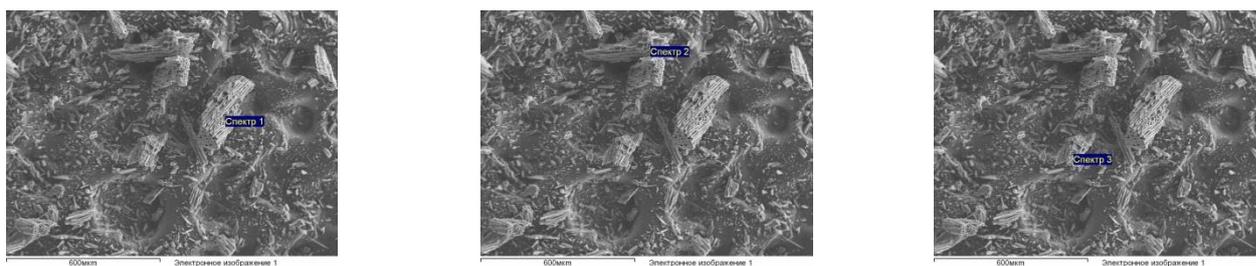
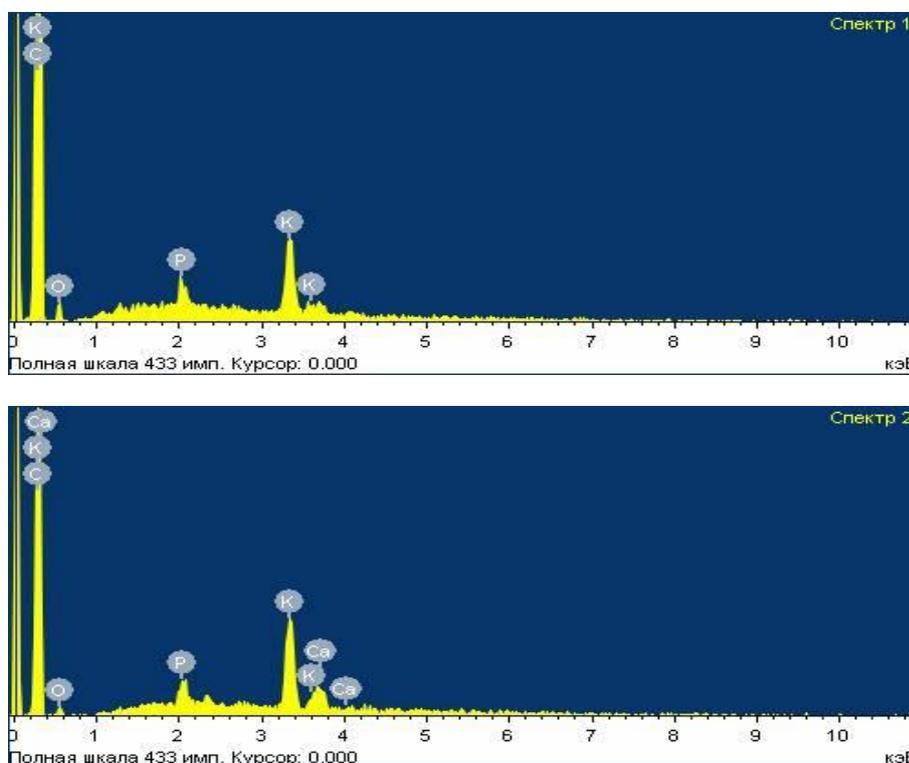


Рис. 33. Микрофотографии поверхности активного угля



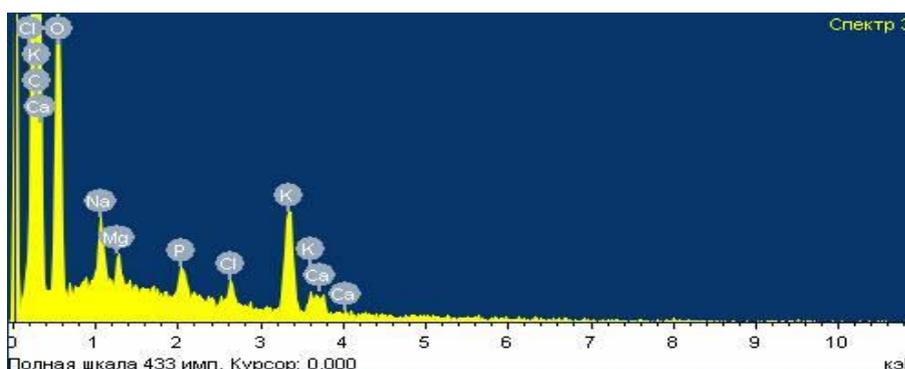


Рис. 34. Элементный состав поверхности активного угля в различных ее точках

Таблица. 19.

Показатели элементного состава поверхности активного угля

Элемент	Содержание (массовое/атомное) согласно спектру			
	1	2	3	среднее
C	87,38/93,59	70,53/86,02	85,85/89,78	81,25/89,80
O	4,52/3,64	5,06/4,63	12,00/9,42	7,19/5,90
P	1,30/0,54	2,46/1,16	0,17/0,07	1,31/0,59
K	6,80/2,24	17,48/6,55	1,16/0,37	8,48/3,05
Ca	- / -	4,47/1,63	0,20/0,06	1,56/0,56
Na	- / -	- / -	0,32/0,17	0,11/0,06
Mg	- / -	- / -	0,12/0,06	0,04/0,02
Cl	- / -	- / -	0,17/0,06	0,06/0,02
Итого	100/100	100/100	100/100	

Результаты аналогичных определений для другого образца активного угля, полученного в идентичных условиях, представлены в табл. 20.

Таблица. 20.

Показатели элементного состава поверхности активного угля

Элемент	Содержание (массовое/атомное) согласно спектру			
	1	2	3	среднее
C	91,67/94,57	89,83/93,56	90,16/93,43	90,55/93,85
O	6,07/4,70	6,67/5,21	7,25/5,64	6,66/5,18
P	0,10/0,94	0,30/0,12	0,17/0,07	0,19/0,38
Cl	0,29/0,10	0,10/0,03	0,12/0,04	0,17/0,06
K	1,86/0,59	2,07/0,66	1,92/0,61	1,95/0,62
Na	- / -	0,39/0,21	0,39/0,21	0,26/0,14
Ca	- / -	0,64/0,20	- / -	0,21/0,07
Итого	100/100	100/100	100/100	

Сопоставление данных табл. 19 и 20 даже по усредненным показателям элементного состава позволяет констатировать существенную неоднородность поверхности отдельных частиц активного угля. Так, разница в массовом содержании углерода превышает 9 абсолютных %, хотя для кислорода она лишь немного превышает 0,5 %.

В табл. 21 сопоставлены результаты выполненных ЦКП университета элементных анализов сырья и полученных из него углеродных адсорбентов.

Таблица. 21.

Данные элементного анализа сырья и полученных на его основе карбонизата и активного угля

Объект	Содержание, % масс.:		
	С	Н	О*
Гуза-пая	50,20	6,32	43,48
Карбонизат	65,74	1,49	34,05
Активный уголь	84,66	0,21	13,85

*по разности

Как видно из табл. 21, содержание углерода в объекте переработки возрастает от передела к переделу, а содержание водорода и кислорода, напротив, закономерно сокращается.

Полученный целевой продукт имеет влажность порядка 1,4 % и зольность, несколько превышающую 6 %. Таким образом, согласно охарактеризованным выше результатам выполненных определений и литературным данным [5, 108] он не может быть отнесен к высококачественным углеродным адсорбентам, на что указывает и представленная ниже информация о низкотемпературной адсорбции азота полученными из гуза-пайи углеродными адсорбентами.

Как и в случае пиролиза гуза-пайи, процесс активации водяным паром его целевого продукта сопряжен с образованием вторичных (побочных) продуктов в виде конденсата и газов, не конденсирующихся при комнатной температуре. Материальный баланс этой операции, реализованной в указанных выше рациональных условиях, иллюстрируют данные табл. 22.

Материальный баланс стадии активации карбонизата гуза-паи водяным паром

Приход, г	Расход, г
Сырье: Карбонизат 14,5 Водяной пар 163,05	Продукты: Активный уголь 10,87 Конденсат 90,05 Неконденсирующиеся парогaзы 76,63
Итого: 177,55	Итого: 177,55
Приход, % масс.	Расход, % масс.
Сырье: Карбонизат 18,42 Водяной пар 81,58	Продукты: Активный уголь 6,12 Конденсат 50,72 Неконденсирующиеся парогaзы 43,16
Итого: 100,00	Итого: 100,00

3.4. Оценка эксплуатационных свойств целевых и побочных продуктов термической переработки гуза-паи

3.4.1. Оценка выщелачивания в воде полученных углеродных адсорбентов

Практическое использование полученных в работе активных в адсорбционном отношении углеродных материалов для обработки жидкофазных объектов обуславливает необходимость определения их способности к возможному вторичному загрязнению этих объектов за счет растворения (выщелачивания) содержащихся в этих адсорбентах соединений. С этой целью порошковые навески этих углеродных адсорбентов массой 1 г контактировали настаиванием при периодическом встряхивании в течение суток со 100 мл дистиллированной воды, после чего фазы угольных суспензий разделяли на фильтре Шотта и с использованием сепарированных растворов устанавливали величины их сухих и прокаленных остатков [105]. Результаты этих определений характеризуют данные табл. 23.

Таблица. 23.

К определению величин сухого и прокаленного остатков, образованных контактом полученных из гуза-пай карбонизата и активного угля с дистиллированной водой

Углеродный адсорбент	Остаток, мг/г	
	сухой	прокаленный
Карбонизат	47,2	27,2
Активный уголь	6,2	4,5

3.4.2. К оценке ионообменной способности полученных углеродных адсорбентов

Многие углеродные адсорбенты, полученные из отходов растительного происхождения, обладают выраженной способностью к поглощению ионов тяжелых металлов из водных растворов [6, 74, 83, 87, 90]. Это обстоятельство определяет целесообразность оценки такой способности применительно к полученным углеродным адсорбентам. Результаты такой оценки, проведенной с привлечением 100 см³ 0,1 N водных растворов NaOH и HCl и 1 г сорбента [109], отражают данные табл. 24.

Таблица. 24.

К установлению ионообменных свойств карбонизата и активного угля

Раствор	Величина показателя			
	Нормальность раствора		Значение COE, мг-экв/г	
	начального	конечного	анионной	катионной
Карбонизат				
NaOH	0.1	0.1	-	0
HCl	0.1	0.071	2,8	-
Активный уголь				
NaOH	0,1	0,1	-	0
HCl	0,1	0,065	3,5	-

Данные табл. 24 свидетельствуют, что ни карбонизат, ни активный уголь на основе гуза-пай не обладают катионообменной способностью, что определяет низкую целесообразность их использования для обработки разнообразных водных растворов и сточных вод, обычно содержащих катионы тяжелых металлов.

3.4.3. Оценка способности активного угля на базе гуза-паи к извлечению паров углеводородов из их смесей с воздухом

Задача улавливания паров летучих органических растворителей (ЛОР) из выбросов окрасочных и ряда других производств представляет собой одну из важнейших в сфере проблем загрязнения атмосферного воздуха [2, 3, 110]. В этой связи представляет практический интерес установление возможной перспективности использования с данной целью активного угля, полученного из гуза-паи. В табл. 25 изложены результаты изучения кинетики адсорбции н-бутанола из его смесей с воздухом различных концентраций.

Таблица. 25.

К оценке кинетики фиксации паров н-бутанола при 20 °С из потоков его смесей с воздухом (ПВС) различных концентраций (удельный расход ПВС 2,5 л/(см²·мин), размер зерен адсорбента 5x8 мм)

Время (мин)	Величины поглощения (мг/г) активным углем паров н-бутанол из их смесей с воздухом			
	Значение P/P _s :			
	0,3	0,5	0,8	1,0
0	0	0	0	0
5	12	14	50	81
10	25	32	65	125
15	25	41	76	135
20	25	50	85	138
25	25	50	85	138
30	25	50	85	138

Графики рис. 35 наглядно выражают охарактеризованные в табл. 25 зависимости.

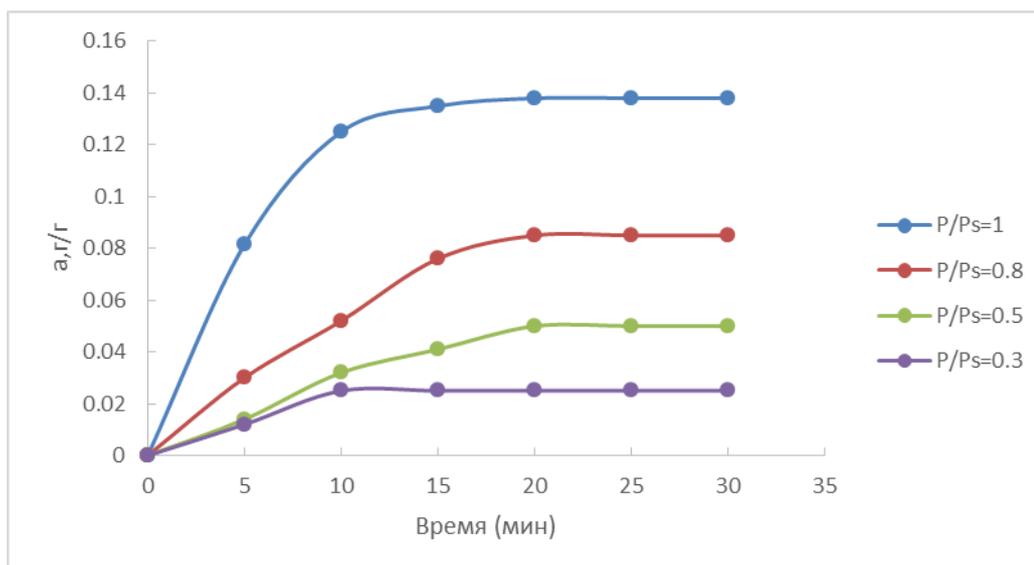


Рис. 35. Кинетика адсорбции n-бутанола активным углем, полученным из гуза-паи при различных P/Ps

Как следует из данных табл. 25 и дублирующего их рис. 35, свою поглотительную способность в условиях лимитирования процесса внутренней диффузией уголь исчерпывает в пределах 30 минут независимо от концентрации целевого компонента в ПВС. Его поглотительная способность зависит от названной концентрации, свидетельствуя о физической природе процесса, но в целом невелика, особенно в области низких концентраций ПВС, свойственных большинству производственных выбросов.

Формальное описание кривых рис. 35 возможно с использованием следующих уравнений, в которых величина адсорбции (a) имеет размерность мг/г: $a = 138 \cdot [1 - \exp(-0.23 \cdot \tau)]$ для $P/P_s = 1$; $a = 85 \cdot [1 - \exp(-0.26 \cdot \tau)]$ для $P/P_s = 0,8$; $a = 50 \cdot [1 - \exp(-0.3 \cdot \tau)]$ для $P/P_s = 0,5$; $a = 25 \cdot [1 - \exp(-0.4 \cdot \tau)]$ для $P/P_s = 0,3$.

Изотерма адсорбции, построенная с использованием данных табл. 25 и заключительных участков кинетических кривых рис. 35, представлена на рис. 36. Ее форма, несколько вогнутая по отношению к оси абсцисс, подтверждает сделанные выше заключения об относительно невысоких адсорбционных свойствах полученного угля при его использовании в качестве агента улавливания паров ЛОР.

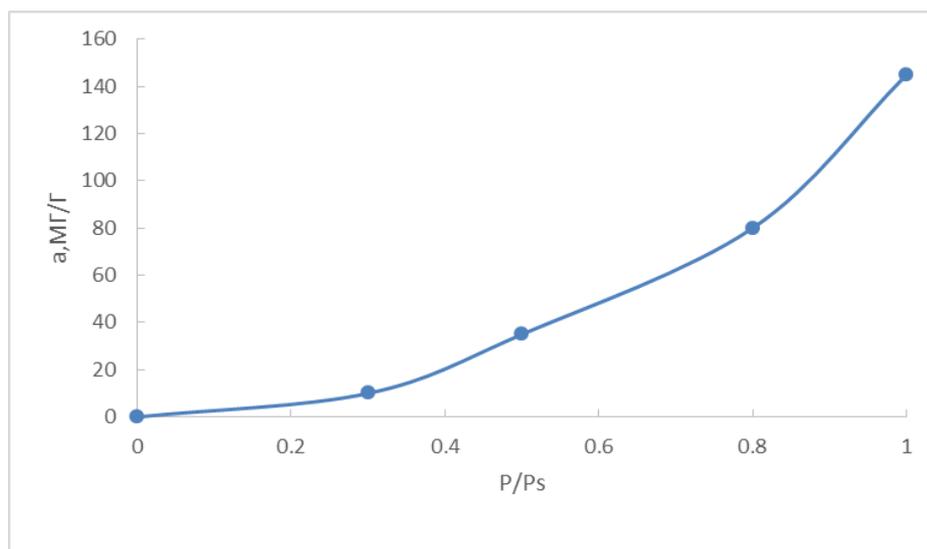


Рис. 36. Изотерма адсорбции паров н-бутанола из их ПВС при 20 °С активным углем на базе гуза-пай

Охарактеризованную на рис. 36 зависимость отражает уравнение $a = 102,534(P/Ps)^4 - 80,75(P/Ps)^3 + 2,5(P/Ps)^2 - 1,58(P/Ps)$.

На рис. 37 изотерма рис. 36 сопоставлена с аналогичными изотермами для активных углей паровой активации на растительной основе по данным работ [111, 112].

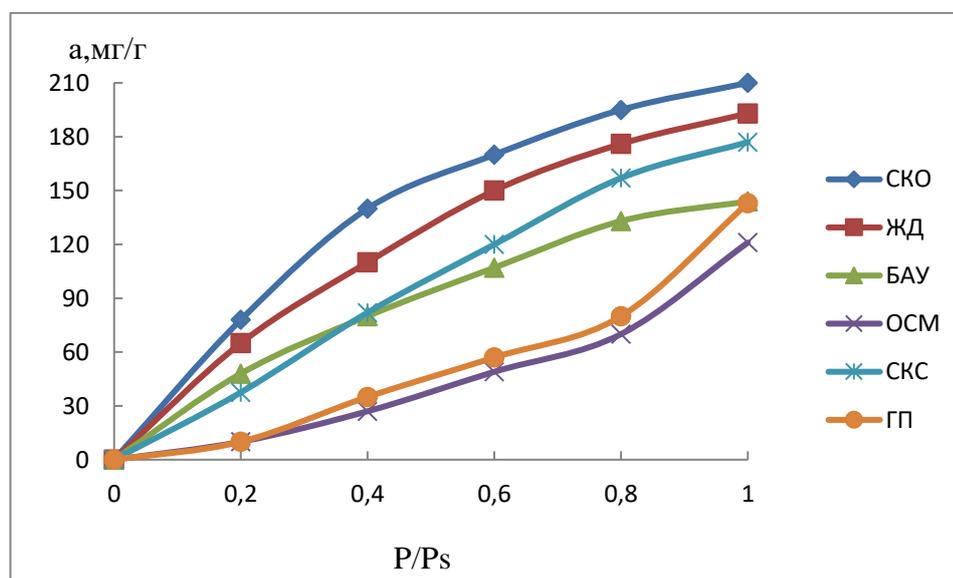
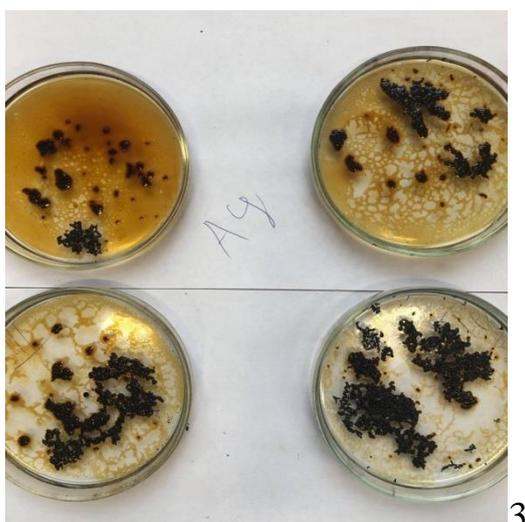


Рис. 37. Сопоставление равновесия адсорбции при 20 °С паров н-бутанола из их смесей с воздухом активными углями паровой активации на древесной основе (база: SKO – скорлупа орехов кокоса, ZD – древесина железного дерева, BAU – древесина березы, OSM – оболочки семян манго, SKS – скорлупа косточек сливы, GP – гуза-пая)

Результаты выполненного на рис. 37 сопоставления также свидетельствуют о достоверности изложенного выше заключения.

3.4.4. Оценка способности углеродных адсорбентов на базе гуза-паи к фиксации плавающих пленочных нефтепродуктов

В связи с неизбежным образованием в реальном производстве углеродных адсорбентов на базе гуза-паи мелких фракций карбонизата и активного угля (в виде, в частности, просыпей, продуктов зачистки оборудования и пылеулавливания) целесообразно испытание таких гидрофобных материалов в качестве агентов фиксации нефтепродуктов, находящихся на поверхности воды. Такая оценка проведена в работе на примере обработки плавающей пленки дизельного топлива толщиной 0,2 мм различными дозами обоих адсорбентов фракций 0,5-1 и 0-0,5 мм. Представленная ниже группа фотографий 1 характеризуют начальный момент контакта со сплошной пленкой зерен карбонизата фракции 0,5-1 мм дозами 0,01, 0,02, 0,03 и 0,04 г/см² для образцов с левого верхнего ряда по правый нижнего ряда соответственно, а группа фотографий 2 – итоги такого контакта через сутки. Группы фотографий 3 и 4 отражают то же самое для активного угля, полученного из гуза-паи.



Экспериментальные результаты, полученные при длительности контакта фаз 24 часа и последующем отделении (сборе) плавающих агломератов с поверхности воды, отражают данные табл. 26.

Таблица 26.

Зависимость величины связывания пленки дизельного топлива от дозы углеродных адсорбентов различных фракций на базе гуза-пай

Удельный расход адсорбента, кг/м ²	Величина фиксации (г/г) карбонизатом (числитель) и активным углем (знаменатель) для фракции (мм):	
	0-0,5	0,5-1
0,1	0,2/0,33	0,062/0,087
0,2	0,27/0,36	0,073/0,10
0,3	0,22/0,29	0,07/0,084
0,4	0,21/0,29	0,067/0,076

Более наглядное представление об эффективности связывания пленки дизельного топлива названными материалами дают рис. 38 и 39.

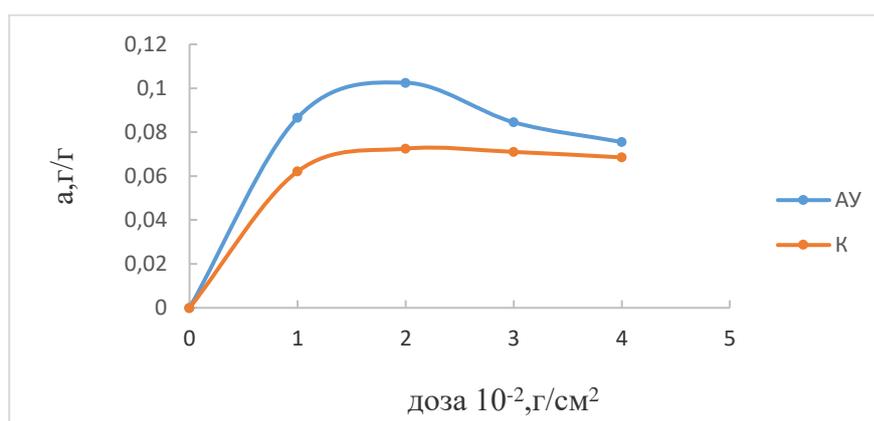


Рис. 38. Связь величин удельной фиксации пленочного дизельного топлива с дозой углеродных поглотителей фракции 0,5-1 мм

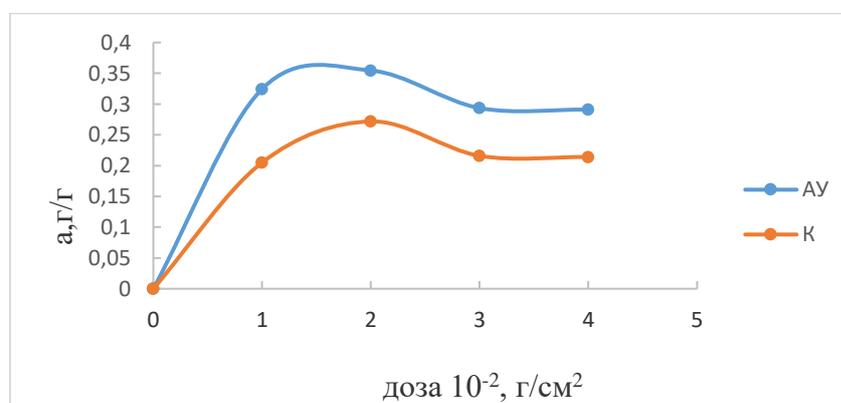


Рис. 39. Связь величин удельной фиксации пленочного дизельного топлива с дозой углеродных поглотителей фракции 0-0,5 мм

Регенерацию активного угля на базе гуза пай, изначально использованного в дозе $0,2 \text{ кг/м}^2$, из насыщенных дизельным топливом агрегатов, количественно удаленных с поверхности воды, осуществляли обработкой их CCl_4 с последующим избавлением от остатка растворителя в сушильном шкафу при 110°C при периодическом взвешивании для достижения постоянной массы. Регенерированный таким способом уголь после его произвольного охлаждения использовали циклично для фиксации пленки дизельного топлива толщиной $0,2 \text{ мм}$; при циклическом использовании освобожденного от дизельного топлива образца получены результаты, охарактеризованные в табл. 27.

Таблица. 27.

Эффективность циклического использования активного угля на базе гуза-пай для фиксации плавающего дизельного топлива (доза $0,2 \text{ кг/м}^2$, размер фракции $0-0,5 \text{ мм}$, длительность контакта 24 часа)

Цикл регенерации	Величина фиксации, г/г
0	0,40
1	0,38
2	0,38
3	0,34
4	0,32
5	0,32
6	0,32

Графическая интерпретация данных табл. 27 наглядно иллюстрирует характер сокращения величины связывания пленки дизельного топлива после первых трех циклов регенерации отработанного адсорбента и ее стабилизацию в последующих циклах.

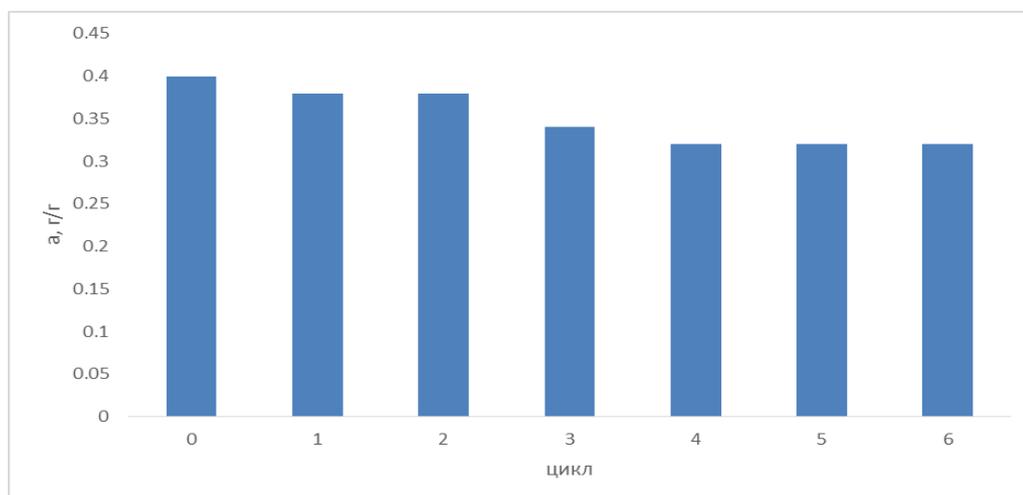


Рис 40. Эффективность циклического использования активного угля для фиксации плавающего дизельного топлива

Охарактеризованные сведения указывают на очевидные преимущества использования с названной целью тонких фракций углеродных адсорбентов на базе гуза-паи в дозах 0,1-0,2 кг/м². Следует подчеркнуть, однако, что многие другие подобные материалы, полученные на основе древесного сырья, а также некоторые растения и растительные отходы отличает способность к связыванию плавающих нефтепродуктов, значительно превосходящая таковую охарактеризованных поглотителей на базе гуза-паи [86, 90, 113-117].

3.4.5. Оценка способности активного угля, полученного из гуза-паи, к очистке многокомпонентных сточных вод

Реальные производственные стоки обычно содержат ансамбль загрязняющих веществ органической и минеральной природы. Контролируемую показателем органического углерода (ОУ) эффективность очистки подобных сбросов от органических примесей активным углем, полученным из гуза-паи, иллюстрируют данные табл. 28.

Таблица. 28.

Кинетика очистки стока АО «Москокс» с содержанием ОУ 85 мг/л различными дозами активного угля паровой активации, полученного из гуза-паи: фракция 0,25–0,5 мм, 20 °С, Re_м = 9600

Время контакта фаз, мин	Содержание ОУ (мг/л) при дозе адсорбента в г/дм ³ :				
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
0	85	85	85	85	85
1	56	54	53	55	52
5	47	42	39	36	38
10	38	33	29	27	26
15	37	31	25	23	21
20	40	38	34	38	36
30	48	44	46	45	42

Графические зависимости рис. 41 (АУПГП), наглядно иллюстрирующие данные табл. 28, сопоставлены на нем с аналогичными характеристиками активного угля паровой активации такой же фракции, полученным из оболочек семян манго (АУПОСМ) при обработке сточной воды названного предприятия с содержанием ОУ 59 мг/л [111].

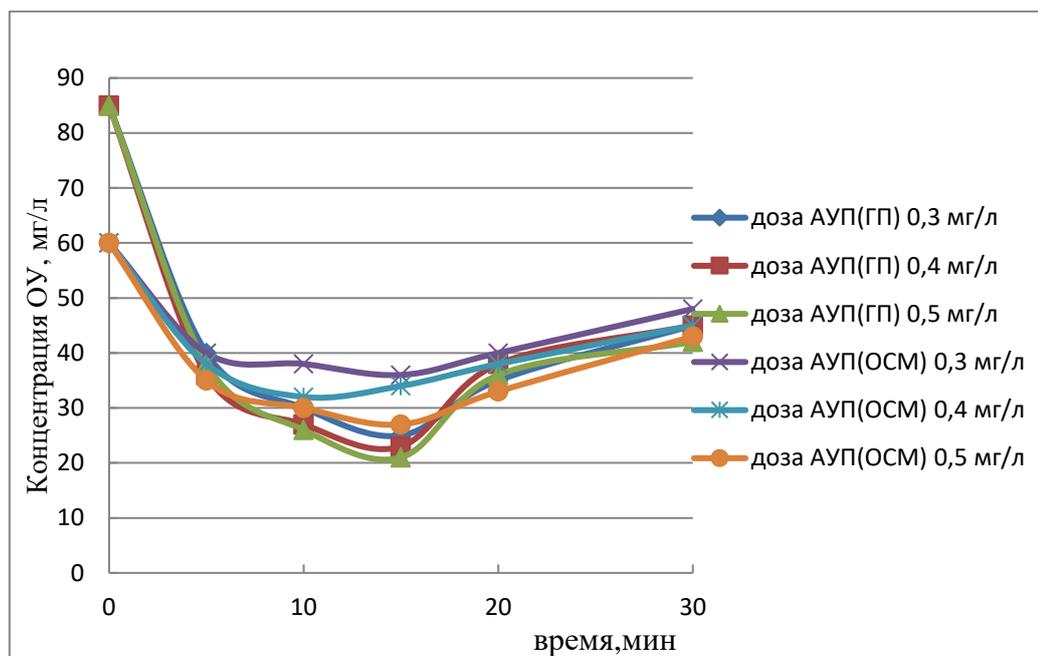


Рис. 41. Кинетика очистки стока АО «Москوكс» активными углями паровой активации, полученными из гуза-паи (ГП) и оболочек семян манго (ОСМ)

Данные рис. 41 свидетельствуют, что оба адсорбента в дозах $0,4 \text{ г/м}^3$ и более обеспечивают по критерию содержания органического углерода [118] решение задачи удаления из названных стоков органических загрязняющих веществ до кондиций воды водоемов рыбохозяйственного назначения, причем из сопоставленных адсорбентов активный уголь на базе гуза-паи демонстрирует лучшие результаты.

3.4.6. Оценка способности активного угля на базе гуза-паи к очистке почвы от остатков гербицидов

Как отмечено в работе [119], современное сельскохозяйственное производство интенсивного направления предполагает с целью повышения урожайности культивируемых растений использование широкой гаммы химикатов в виде минеральных удобрений, мелиорантов, микроэлементов, ингибиторов нитрификации, ядовитых пестицидов и гербицидов. Считают, что в развитых странах не менее 50-60 % сельскохозяйственной продукции получают за счет использования названных удобрений, а 20 % продукции полеводства и 60 % плодоводства вследствие применения химических средств защиты растений. В экономически отсталых (развитых) странах до половины (до 15-25 %) возможного урожая погибает от сорняков и вредителей. Производство пестицидов в мире оценивают в $0,5 \text{ кг}$ в год на каждого человека (более 2 млн. тонн в год). По данным ФАО, отказ от их применения мог бы снизить глобальный урожай основных культур на 30-35 %.

Наряду с этим освоение названных интенсивных систем земледелия приводит к все большему загрязнению пахотных почв остаточными

пестицидами. Эти ядохимикаты могут сохраняться в почве до двух и даже трех лет, в связи с чем они способны поступать в ткани выращиваемых культур и далее в пищевые и кормовые продукты питания. В связи с этим вся система использования сельскохозяйственных угодий должна быть ориентирована на полную и скорейшую детоксикацию остаточных ядохимикатов. В решении этой задачи особенно эффективны способы детоксикации, основанные на использовании пористых адсорбентов (активных углей, цеолитов), вносимых в почву в различных (от единиц до десятков тонн на га) количествах.

В исследованиях этого плана, выполняемых в АО «ЭНПО «Неорганика» на примере адсорбционной детоксикации почв сельскохозяйственных угодий от остатков гербицида атразина (майазина), являющегося одним из основных гербицидов, применяемых при возделывании риса, были испытаны активные угли, полученные на базе гуза-пай.

Оценка эффективности их использования проведена на примере выращивания рапса в качестве тест-культуры [120]. Для высева его семян использовали горшки, содержащие 600 г почвы, загрязненной указанным гербицидом в дозе, соответствующей 8 кг/га, в которую вводили активный уголь из расчета 100 кг на 1 га. По истечении 30 суток оценивали среднюю массу тест-растения в горшке путем срезания его по верхнему краю горшка и взвешивания на электронных весах. Эффективность детоксикации почвы устанавливали по отношению массы тест-растения в опытных горшках к массе тест-растения в контроле (где в загрязненную гербицидом почву активный уголь не вводили), выраженному в процентах, определяя ее по формуле

$$[(m_a - m_3) : m_3] \times 100 \%,$$

где m_a – масса тест-растения в горшке с активным углем; m_3 – то же в горшке с почвой, загрязненной атразином, в которую активный уголь не введен.

Условия получения активных углей на базе гуза-пай и результаты детоксикации почвы, полученные с их использованием указанным выше способом, охарактеризованы в табл. 29.

Таблица. 29.

Режимы получения из гуза-пай активных углей и показатели эффективности детоксикации ими почвы, загрязненной атразином

Размер зерен, мм	Сушка		Пиролиз			Активация			Эффективность %
	температура, °С	время, часы	скорость нагрева, °С/мин	температура, °С	время выдержки, мин	удельный расход пара, кг/кг	температура, °С	обгар, %	
~9	100	1	15	450	20	3	870	50	210
~7	115	1,5	11	475	25	4	885	58	260
~5	120	2	8	500	30	5	900	70	300

Анализ патентной литературы по вопросам детоксикации почв, загрязненных ядохимикатами, позволил выявить прототип [121] - активный уголь, полученный из соломы зерновой пшеницы и обеспечивающий эффективность детоксикации почвы, загрязненной гербицидом атразин, составляющую 54 %, что послужило основанием для обращения в ФИПС с заявлением о выдаче патента на предполагаемое изобретение.

3.4.7. Исследование конденсатов процессов пиролиза и активации

Конденсаты процессов пиролиза и активации образуются в значительных количествах – соответственно около 37 (табл. 13) и 51 % (табл. 22) от массы подаваемых на переработку материалов. Массы конденсатов значительно превышают массы целевых продуктов, и это обстоятельство обуславливает необходимость хотя бы примерной оценки этих попутно получаемых материалов.

Конденсат, образующийся при пиролизе гуза-паи, имеет плотность 1,02 кг/дм³ и буро-черную окраску, его характеризует довольно резкий и неприятный запах, он не горюч и не расслаивается при длительном хранении. Результаты перегонки конденсата пиролиза на песчаной бане отражают данные табл. 30.

Таблица. 30.

Результаты перегонки конденсатов операций пиролиза и активации на песчаной бане

Конденсат операции	Показатели					
	интервал выкипания, °С	выход, % об.	примечание и цвет погона	рН	горючесть	прозрачность
пиролиза	40-60	0,00	имитация кипения*	-	-	-
	60-98	0,00	-	-	-	-
	98-105**	58,49	грязно-желтый	4	-	+
	остаток***	41,40	темно-коричневый	-	+	-
активации	97-105	99,93	желтый	3	-	мутный

* - периодическое образование и произвольное исчезновение газовых пузырьков в объеме жидкости без его изменения; плотность фракции: ** - 1,01 кг/дм³, ** - 1,04 кг/дм³.

Остаток перегонки пиролитического конденсата имеет выход более 41 %, застывает при температуре, близкой 40 °С. В расплавленном состоянии его характеризует хорошая адгезия к различным материалам (в том числе к дереву и

металлам), что свидетельствует о возможности его применения в целях, свойственных аналогичным продуктам сухой перегонки древесины [122-124]. Вещественный состав продуктов перегонки конденсата не был исследован, однако среди них согласно [122-124] могут в значительных количествах присутствовать наряду с водой такие ценные вещества как спирты, альдегиды, сложные эфиры, ацетон, кислоты и другие органические соединения.

При перегонке конденсата активации карбонизата гуза-паи водяным паром образуется лишь слабо окрашенная в желтый цвет кислая вода с величиной показателя общего углерода около 230 мг/л, требующая обезвреживания и очистки перед сбросом на рельеф местности.

3.4.8. Неконденсируемые газы операций пиролиза и активации

Неконденсируемые технологические газы ключевых операций переработки гуза-паи на активные угли, как и их конденсаты, характеризуют выходы, значительно превосходящие таковые целевых продуктов, как об этом свидетельствуют табл. 13 и 22 соответствующих материальных балансов. Газы пиролиза горючи, вследствие чего могут компенсировать тепловые затраты на реализацию названных операций. Газы активации обычно обезвреживают дожиганием и после утилизации тепла сбрасывают в атмосферу [2], хотя предложены и иные решения по обращению с газами пиролиза и активации в подобных технологиях [23, 26]. Установление вещественного состава неконденсируемых газов операций пиролиза гуза-паи и активации его карбонизата в работе не осуществлено.

3.4.9. Результаты исследования пористой структуры методом низкотемпературной адсорбции азота

Выполненные в ЦКП университета измерения равновесия в системах, образуемых карбонизатом гуза-паи и полученным из него активным углем с азотом при 96 К, позволили получить весьма значительный объем информации, включающий, в частности, представленные на рис. 43-45 данные по изотермам адсорбции-десорбции и распределению объемов пор по размерам в этих углеродных адсорбентах..

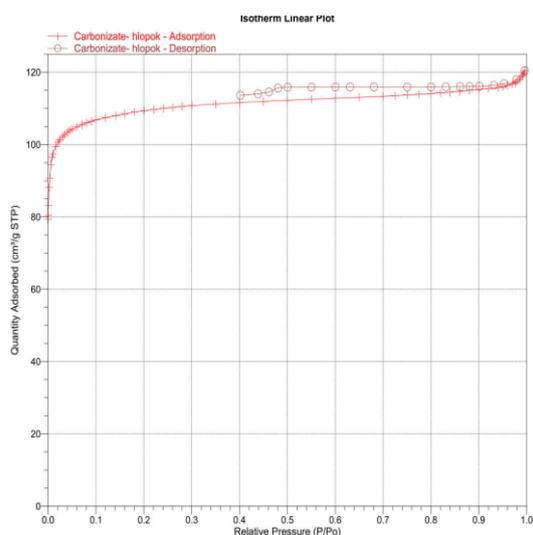


Рис. 42. Изотермы адсорбции-десорбции азота карбонизатом

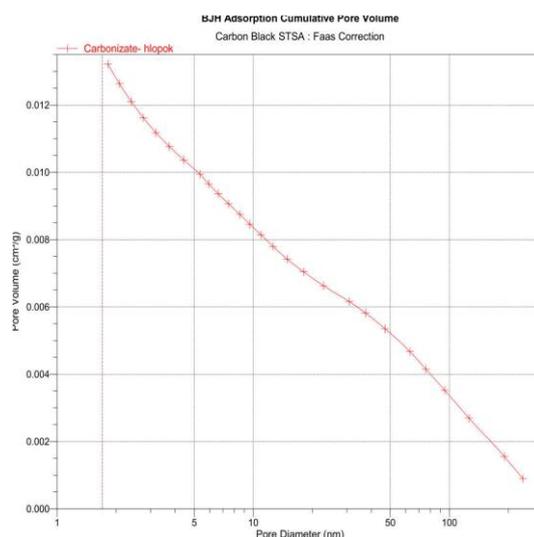


Рис. 43. Распределение объема пор карбонизата по размерам

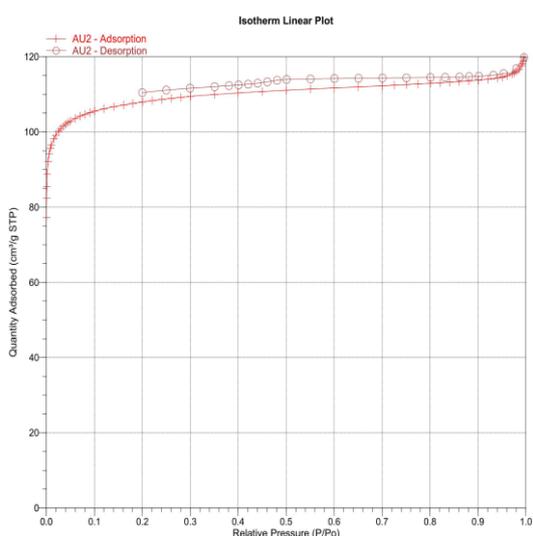


Рис. 44. Изотермы адсорбции-десорбции азота активным углем

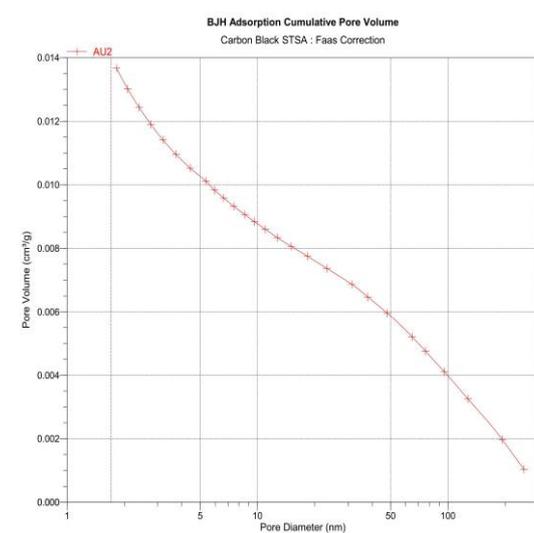


Рис. 45. Распределение объема пор активного угля по размерам

Сопоставление изотерм рис. 42 и 44 свидетельствует о весьма слабом влиянии паровой активации на поглотительную способность в отношении азота активного угля по сравнению с таковой карбонизата. Сравнение изотерм адсорбции и десорбции азота для обоих продуктов показывает, что как полученный из гуза-паи карбонизат, так и углеродный адсорбент паровой активации на его основе характеризует незамкнутая петля гистерезиса, указывающая на частичное химическое связывание азота обоими характеризуемыми материалами. Анализ рис. 43 и 45 позволяет констатировать, что активация карбонизата водяным паром обеспечивает определенное развитие суммарной пористости целевого продукта, практически идентичное для пор всех разновидностей. В целом же, судя по изложенным результатам

низкотемпературной адсорбции азота, операция активации карбонизата гуза-пай водяным паром в охарактеризованных выше условиях не обеспечивает существенного развития его структурно-адсорбционных свойств, тем самым ставя вопрос о целесообразности ее реализации.

3.4.10. Результаты оценки целесообразности переработки гуза-пай на активные угли путем химической активации

Итоги охарактеризованных в предыдущих разделах анализа полученных из гуза-пай углеродных адсорбентов обуславливают целесообразность оценки возможности и эффективности переработки этого сырья на названные поглотители методами химической активации.

С этой целью получение активных углей из гуза-пай выполнено при массовом отношении пропитки сырья активатором 1:1 в условиях нагревания при пиролизе высушенных импрегнированных материалов с интенсивностью 10 °С/мин до преимущественно 750 °С с последующей изотермической выдержкой в течение 60 мин. Результаты выполненных испытаний сопоставлены в табл. 31 с аналогичными, полученными для активного угля паровой активации, наряду с величинами выхода соответствующих продуктов.

Таблица. 31.

Технические характеристики активных углей химической и паровой активации

Активатор	Технические показатели активных углей						
	V_{Σ} , см ³ /г	V_{sH_2O} , см ³ /г	V_{sCCl_4} , см ³ /г	$V_{sC_6H_6}$, см ³ /г	МГ, мг/г	J_2 , мг/г	Выход, %
ZnCl ₂	1,46	0,12	0,09	0,14	23,95	76,2	48,34
NaOH	2,68	0,11	0,02	0,16	65,86	88,9	54,27
Na ₂ CO ₃	1,69	0,21	0,20	0,30	23,95	101,6	49,50
K ₂ CO ₃	2,64	0,13	0,02	0,12	65,86	76,2	37,09
H ₂ SO ₄	1,90	0,12	0,02	0,16	59,87	50,8	34,73
H ₃ PO ₄ 700 °С	1,71	0,15	0,22	0,21	59,87	57,15	58,00
H ₃ PO ₄ 750 °С	1,69	0,21	0,20	0,30	23,95	76,20	43,24
H ₃ PO ₄ 800 °С	1,82	0,17	0,28	0,26	71,85	63,5	62,01

Как видно из табл. 31, среди реагентов, использованных в качестве агентов химической активации гуза-пай (ZnCl₂, NaOH, Na₂CO₃, K₂CO₃, H₂SO₄ и H₃PO₄), наиболее эффективной является фосфорная кислота, в связи с чем процессы с ее использованием изучены при различных конечных температурах пиролиза. Следует отметить, что данные табл. 31 являются достаточно грубыми в части значений величин приведенных показателей условий химической активации и характеристик ее целевого продукта. Нуждаясь в их оптимизации, эта таблица, тем не менее, свидетельствует о малой целесообразности использования химической активации гуза-пай (по крайней мере, с применением названных

активаторов) для совершенствования структурно-адсорбционных свойств ее целевого продукта.

4. Аспекты гипотетической реализации разработанной технологии

Принципиально возможная в условиях Мьянмы практическая реализация разработанных основ технологии переработки гуза-пай на активные угли сопряжена с целесообразностью осуществления ансамбля ориентировочных расчетов, связанных с ее приблизительной технико-экономической оценкой.

4.1. Принципиальная аппаратурно-технологическая схема

Предлагаемая технология может быть реализована в виде совокупности аппаратов (устройств) и операций, предусматриваемых периодически эксплуатируемой схемой рисунка 46.

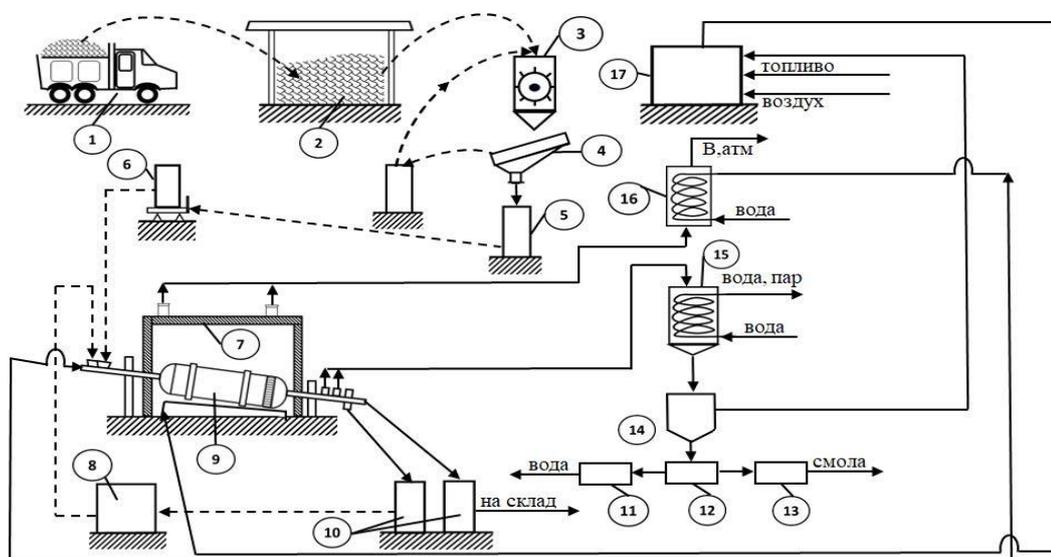


Рис. 46. Принципиальная пооперационная аппаратурно-технологическая схема переработки гуза-пай на активные угли методами пиролиза и активации его карбонизата водяным паром:

1 – автотранспортная доставка и разгрузка гуза-пай; 2 – накопление и временное хранение гуза-пай под навесом; 3 – измельчение в дробилке ножевого типа; 4 – грохочение продукта измельчения с получением заданной фракции; 5 – накопление отсева с возвратом на грохочение и заданной фракции с передачей ее на пиролиз; 6 – взвешивание сырья; 7 – печь с вертикальной перегородкой для раздельного размещения агрегатов (реторт) пиролиза и активации; накопитель остывшего карбонизата; 9 – агрегат пиролиза (активации); 10 – стальные герметичные емкости для охлаждения горячего карбонизата (активного угля); 11 – емкость надсмольной воды; 12 – отстойник-расслаиватель; 13 – емкость смолы; 14 – сепаратор конденсата; 15 – теплообменник для конденсации летучих продуктов пиролиза; 16 – получение водяного пара в котле-утилизаторе; 17 – топка для сжигания (топлива, летучих продуктов пиролиза) и обезвреживание летучих продуктов активации с получением греющих дымовых газов

4.2. Описание предлагаемой технологии

В соответствии со схемой рис. 46 доставленное автомобильным или другим транспортом сырье 1 разгружают и размещают под навесом 2, обеспечивая его технологический запас на территории производственной площадки. По мере необходимости стебли сырья (гуза-паи) подвергают измельчению в соответствующем устройстве 3 рубочного (ножевого) типа. Продукт измельчения подвергают рассеву на грохоте 4 с получением товарной фракции 5 и отсева, возвращаемого на повторное измельчение. Сырье товарной фракции после взвешивания на технических весах 6 в необходимом количестве через загрузочное устройство и полулю цапфу загружают с целью пиролиза в снабженную опорными бандажами, фундаментом и зубчатым венцовым приводом барабанную вращаемую реторту 9, расположенную в изолированной вертикальной перегородкой (стеной) секции печи 7 (ее электрический привод на рис. 45 не обозначен). По завершении операции целевой продукт пиролиза (карбонизат) выгружают из реторты через полулю цапфу в герметично изолируемые стальные емкости 10, содержимое которых после остывания пересыпают с целью накопления и временного хранения в емкость 8. Из этой емкости карбонизат после взвешивания на весах 6 направляют в аналогичную реторту, расположенную в другой секции печи 7, с целью его активации водяным паром, который вводят в реторту также через полулю цапфу. Летучие продукты этой операции через теплообменник 15 направляют на обезвреживание в топку 17. Целевой продукт – активный уголь аккумулируют, как и карбонизат, в емкостях 10, которые после остывания угля опорожняют на складе в соответствующие негерметичные емкости перед затариванием (фасовкой) для отправки потребителям.

Для обогрева печи используют горячие дымовые газы, направляемые в печь из топки 17. С целью использования теплового потенциала отработанных дымовых газов перед их выбросом в атмосферу предусмотрен котел-утилизатор 16, обеспечивающий возможность получения горячей воды и/или водяного пара. Пары и газы термической деструкции сырья при пиролизе ввиду их горючести эвакуируют в топку. При необходимости получения из них конденсата предусмотрен охлаждаемый водой теплообменник 15, оснащенный делителем 14 газовой и жидкой фаз, емкостью-накопителем 12, выполняющей функцию расслаивателя водной и органической составляющих конденсата, и емкостями 11 и 13 для аккумулирования последних.

4.3. Примерное технико-экономическое обоснование

Проведение технико-экономического обоснования базируется на ряде требующих освещения предпосылок.

4.3.1. Общие подходы и предпосылки, используемые для выполнения расчетов

География Мьянмы, ее природа и климат способствуют возможности значительного снижения капитальных и эксплуатационных затрат при реализации охарактеризованной технологии активных углей, обусловленной отсутствием необходимости возведения капитальных построек для размещения необходимого основного и вспомогательного оборудования, технологических коммуникаций, средств управления и обслуживающего персонала, а также наличием дешевых топливных ресурсов в виде остатков разделки древесины, ряда видов отходов сельскохозяйственных производств, ископаемых углей и широкой доступностью водоемов.

Основываясь на указанном выше практическом отсутствии в стране собственных предприятий по производству активных углей, в условиях острого дефицита квалифицированных кадров в этой области представляется рациональной реализация имеющего опытный статус участка переработки гуза-паи, функционирующего в одну рабочую смену в сутки с производством 100 т в год активного угля. По этой причине с учетом национального уклада количество рабочих дней в году целесообразно принять равным 250.

Базируясь на установленном в работе массовом выходе активного угля по отношению к воздушно-сырому сырью, составляющем 20 %, можно оценить годовую потребность характеризуемого производства в воздушно сухой гуза-пае в количестве $(100 \cdot 100) / 20 = 500$ т, а суточную – в $500 : 250 = 2$ т или 2000 кг. При насыпной плотности этого сырья 0,3 кг/дм³ его подлежащая ежесуточной переработке масса занимает объем $2000 : 0,3 = 6666,7 = 6667$ дм³ или л. Операция пиролиза сырья, загруженного в холодную реторту (печь), при интенсивности нагревания 10 °С/мин до 750 °С и длительности изотермической выдержки при этой температуре 60 мин с учетом длительности загрузки и выгрузки требует 2,5 ч. Поэтому за 8-часовую смену может быть выполнено не более трех таких операций. Следовательно, за каждую из них необходимо переработать $6667 : 3 = 2222$ дм³/л сырья.

При коэффициенте заполнения сырьем цилиндрической реторты, составляющем 0,4, ее рабочий объем должен быть равным $2222 : 0,4 = 5555$ л. Для изготовления реторты можно использовать стандартную трубу с толщиной стенки

14 и внутренним диаметром 1192 мм [125]. При площади рабочего сечения такой трубы $S = 3,14 \cdot 1,192^2 / 4 = 1,115 \text{ м}^2$ длина реторты должна составлять $5,555 : 1,115 = 4,982 = 5 \text{ м}$.

Изготовление из такой трубы реторты согласно принципу, охарактеризованному в работе [126], предусматривает ее оснащения с торцов коническими крышками, соединенными с полыми цапфами, располагающимися в подшипниках скольжения находящихся вне печи стоек и снабженных устройствами для осуществления периодических операций загрузки сырья, выгрузки продукта и вывода летучих продуктов переработки загруженного материала. Реторта, устанавливаемая в печи с наклоном к горизонту, должна иметь опорные бандажми с фундаментом и зубчатый венец, привод которого расположен вне печи. Изготовление такого агрегата обходится в сумму несколько менее 25 тысяч \$ США.

Аналогичен по устройству и стоимости и второй агрегат, предназначенный для реализации процесса активации водяным паром зауглероженного продукта пиролиза гуза-паи. Целесообразность его использования определяется возможностью применения не только для операций активации, но и пиролиза (как резервного агрегата), хотя принципиально для операций активации может быть использована реторта существенно меньших размеров.

Массовый выход карбонизата к сырью равен 26,7 %. Таким образом, его суточное образование составляет $2000 \cdot 0,267 = 534 \text{ кг}$, а объем при величине насыпной плотности $0,19 \text{ кг/дм}^3 - 534 : 0,19 = 2810,5 \text{ л}$. Это означает, что при таком же коэффициенте заполнения реторты (0,4) при активации карбонизата гуза-паи водяным паром требуемый рабочий объем при его размещении составляет $2810,5 : 0,4 = 7026,25 \text{ л}$, что превышает реально предусматриваемый (5555 л). Наряду с этим длительность единичной операции активации с учетом загрузки карбонизата и выгрузки активного угля не превышает 2,5 часа, что указывает на максимальную возможность выполнения трех операций в сутки или $3 \cdot 250 = 750$ операций в год. Реально необходимо перерабатывать в год $534 \cdot 250 = 133500 \text{ кг} = 133,5 \text{ т}$ карбонизата, что суммарно требует наличия рабочего объема $(133,5 \cdot 7,02625) : 0,534 = 1756,5625 \text{ м}^3$. Отсюда следует, что в год нужно выполнить $1756,5625 : 5,555 = 316$ операций активации, что в ~2,4 раза меньше имеющихся возможностей и определяет названный резервный потенциал агрегата активации.

Стоимость печи для размещения обеих реторт (площадью ~16,5 м² и объемом около 28 м³) и универсальной топки (площадью ~6 м² и объемом ~10,2 м³) из огнеупорного кирпича составляет примерно 6200 и 2800 \$ США соответственно. Использование реторт возможно в различных режимах. В частности, в течение ряда дней обе могут служить лишь для пиролиза сырья,

после чего одну из них несколько дней можно эксплуатировать в режиме активации карбонизата.

4.3.2. Оценка других показателей

Емкостное оборудование. Временное хранение запасов сырья, карбонизата и активного угля в складских помещениях требует наличия ряда стальных герметично закрываемых и произвольного количества любых других тарных емкостей - пластиковых, деревянных, фанерных и т.п. При этом обращение с сырьем и остывшими углеродными адсорбентами сопряжено с использованием именно последних в виде бывших в употреблении средств перемещения сыпучих материалов, практически лишенных товарной стоимости. Для аккумуляции и охлаждения горячих целевых продуктов операций пиролиза и активации необходимо наличие 6 и 7 стальных (жестяных) герметично закрываемых емкостей объемом 0,6 м³ каждая суммарной стоимостью около 1500 \$ США. С целью разделения газовой и жидкой фаз после конденсации летучих продуктов пиролиза сырья установка снабжена выбранными из бывших в употреблении емкостями 13-16 объемом не менее 1 м³ каждая с не учитываемой стоимостью.

Другое оборудование. Функционирование установки обеспечивают служащая для рубки веток садовых деревьев обычная дробилка ножевого типа стоимостью 200 \$ США, грохот (качающийся или барабанный) стоимостью 170 \$ США, технические весы торговые напольные типа ST-TCS-100 ценой 55 \$ США, теплообменник-парогенератор 10 и теплообменник-конденсатор 12 стоимостью около 300 и 250 \$ США соответственно по данным [127-131].

Изложенная информация позволяет свести сведения об основном оборудовании установки в виде табл. 32.

Таблица. 32.

Стоимостные показатели основного оборудования

Наименование	Количество	Цена за единицу, \$ США	Общая стоимость, \$ США
Реторта	2	25000	50000
Печь	1	6200	6200
Топка	1	2800	2800
Стальная герметичная емкость	13	115	1495
Дробилка ножевая	1	200	200
Грохот	1	170	170
Весы напольные	1	55	55

Генератор пара	1	300	300
Конденсатор	1	250	250
Итого		35090	61470

Общая стоимость оборудования должна включать согласно [132] стоимость неучтенного (насосы, газодувки, электрогенератор и т.п.) оборудования (15 % от учтенного или 9220,5 \$), транспортно-заготовительные и складские затраты (8 % от стоимости оборудования, включая неучтенное, то есть $70690,5 \cdot 0,08 = 5655,24$ \$), стоимость монтажа оборудования (14 % или 9896,67 \$), трубопроводов (10 % или 7069,05 \$), средств КИПиА (10 % или 7069,05 \$) и специальных работ (10 % или 7069,05 \$). Следовательно, капитальные затраты (K_3) должны составлять 107449,56 \$ США.

Функционирование установки обеспечивают один работник склада (оклад 250 \$ США), 3 аппаратчика (250 \$), слесарь-механик-электрик (200 \$) и сменный мастер - начальник участка (300 \$). В штат включены 2 сторожа (200 \$). Годовой фонд заработной платы составляет 22800 \$ США.

Потребности годичной эксплуатации производства в сырье и энергоресурсах наряду с их стоимостью выражают данные табл. 33.

Таблица. 33.

К расчету затрат на сырье и энергоресурсы

Наименование	Единицы измерения	Норма расхода на 1 т продукта	Всего за год	Цена за единицу, \$ США	Общая стоимость, \$ США
Сырье	т	5	500	25	12500
Топливо - древесные отходы	т	0,103	10,3	46	474
Электроэнергия	кВт-ч	160	16000	0,04	640

В проводимых расчетах расходы, связанные с использованием охлаждающей воды и воды для производства пара, не учтены из-за их незначительной величины и широкой доступностью воды природных водоемов.

Сведения об амортизационных отчислениях на оборудование, приведены в табл. 34.

В соответствии с информацией табл. 34 средневзвешенная норма амортизационных отчислений – $A \cdot 100 / C = 6193,4 \cdot 100 / 61470 = 10,075$ %. Следовательно, размер амортизационных отчислений должен составлять $107449,56 \cdot 0,10075 = 10825,54$ \$ США (107449,56 \$ - сумма указанных выше капитальных затрат).

Таблица. 34.

К оценке амортизационных отчислений

Наименование оборудования	Стоимость (С), \$ США	Норма отчислений, %	Сумма (А) отчислений, \$ США
Реторты	50000	10,5	5250
Печь	6200	7,5	465
Топка	2800	7,5	210
Стальные герметичные емкости	1495	12,3	183,9
Дробилка ножевая	200	12,3	24,6
Грохот	170	8,8	15
Весы напольные	55	6,5	3,6
Генератор пара	300	7,5	22,5
Конденсатор	250	7,5	18,8
Итого	61470		6193,4

Таким образом, смета расходов на содержание и эксплуатацию оборудования может быть выражена данными табл. 35.

Таблица. 35.

Смета расходов на содержание и эксплуатацию оборудования

№	Статья расходов	Сумма, \$ США	Примечание
1	Расходы по эксплуатации оборудования	3073,5	5 % от итоговой стоимости
2	Расходы по текущему ремонту оборудования	3073,5	5 % от итоговой стоимости
3	Расходы по амортизации оборудования	10825,54	
	Итого	16972,54	
4	Прочие расходы	1697,25	10 % от суммы п.п. 1-3
	Всего	18669,79	

4.3.3. Результаты технико-экономической оценки производства 100 т в год активного угля на базе гуза-паи

Проведенные расчеты представляют возможность выражения проектной калькуляции себестоимости гипотетического производства активных углей из охарактеризованных отходов в виде табл. 36.

Таблица. 36.

Проектная калькуляция себестоимости активных углей

Статья калькуляции	Ед. измерения	Цена за единицу, \$ США	Затраты на годовой выпуск		Себестоимость единицы продукции	
			количество	сумма, \$ США	норма расхода	сумма, \$ США
Сырье	т	25	500	12500	5	125
Энергия на технологические цели:						
электроэнергия	кВт-ч	0,04	16000	640	160	6,4
топливо	т	46	10,3	474	0,103	4,74
Заработная плата	\$ США			22800		228
Расходы по содержанию и эксплуатации оборудования				18669,79		186,7
Всего						419,44

Необходимо отметить, что себестоимость производства активного угля из гуза-паи, охарактеризованная в табл. 36, сопряжена с периодичностью выполнения каждой из операций пиролиза и активации реализуемой технологии и, несомненно, может быть существенно снижена при круглосуточной работе производства.

Сумма текущих затрат на единицу продукции (T_3) и произведения нормативного коэффициента ($E_n=0,15$) на капитальные затраты (K_3) на единицу получаемого продукта выражает приведенные затраты (Π_3): $\Pi_3 = T_3 + E_n \cdot K_3 = 419,44 + 0,15 \cdot 1074,5 = 580,615$ \$ США на 1 т.

В последние годы оптовые цены в России на активные угли на древесной основе, поставляемые различными производителями, согласно информации сети интернет [133] составляют от 80 рублей за 1 кг (в розницу от 130 до 300 рублей за 1 кг) для углей марки БАУ-А, для активных углей на кокосовой основе – от 175-

195 рублей за 1 кг оптом до 300 рублей за 1 кг в розницу [134]. Поэтому, даже при отпускной цене активного угля на базе гуза-паи на оптовом уровне в 80 рублей за 1 кг, гипотетический годовой экономический эффекта (Ξ) от продажи его 100 т в виде разности отпускной цены и приведенных затрат, умноженной на годовой выпуск производства, может составить: $\Xi = [80000 - (580,615 \cdot 70)] \cdot 100 = 56224,21$ \$ США.

В этой связи результаты выполненных ориентировочных оценок указывают на целесообразность реализации разработанной технологии в условиях Мьянмы, так как она в состоянии обеспечить эффективное вовлечение гуза-паи в материальное производство с получением достаточно качественных углеродных адсорбентов для решения задач глубокой очистки сбросов и выбросов национальных производств.

4.4. К ориентировочной оценке ущерба от загрязнения поверхности почвы полевыми остатками возделывания хлопчатника

Выполненная в настоящем подразделе ориентировочная оценка ущерба от загрязнения поверхности почвы полевыми остатками возделывания хлопчатника носит достаточно условный характер в связи с целым рядом допущений, связанных с отсутствием достоверной информации по ансамблю входящих в расчеты величин и позиций.

В соответствии с [135] в выражение (формулу) для укрупненной оценки ущерба от загрязнения почвы сельскохозяйственных территорий входят:

$I_r^{инд}$ – коэффициент для загрязняющего вещества i -го вида, определяемый в России Законом «О федеральном бюджете» на соответствующий год в части нормативов платы за негативное воздействие на окружающую среду;

$\dot{H}_r^{ст.сх.зем}$ – норматив стоимости сельскохозяйственных земель, загрязняемых в r -м регионе, тыс. руб./га;

$S_{ir}^{зем}$ – площадь территории, загрязненной i -м веществом в r -м регионе, га;

k_6 – коэффициент пересчета, учитывающий период времени по восстановлению загрязненных земель;

$k_{3 i}$ – коэффициент, определяющий степень загрязнения земель химическим веществом i -го вида;

$k_{2 i}$ – коэффициент пересчета, учитывающий глубину загрязнения земель i -м веществом;

$k_{эср}^{почв}$ – коэффициент экологической ситуации и значимости для почв r -го региона;

$k_{повр}^{почв}$ – повышающий коэффициент, применяемый для особо охраняемых природных территорий.

Как следует из приведенной выше информации (см. табл. 11, 13 и 18), при выходе активного угля к воздушно-сухому отходу (гуза-пае) в 19,8 % масс. и средней урожайности (валовом сборе) хлопка-сырца 1,57 т/га производство 100 т в год активного угля на базе этого сырья сопряжено с необходимостью потребления $100 \times 100 : 19,8 = 505,05$ т гуза-паи, удаляемой с площади $S_{ir}^{зем}$ (или $Pl^{сх.зем}$) $505,05 : (1,57 \times 0,8) = 402,11$ га (где 0,8 – удельная масса гуза-паи по отношению к таковой средней урожайности хлопка-сырца).

Достоверной информации о виде и стоимости почв Мьянмы на плантациях возделывания хлопчатника автором не обнаружено, в связи с чем для примерной оценки принят норматив стоимости $\dot{N}_r^{ст.сх.зем}$, отражаемый пунктом 5 для почв V зоны РФ, наиболее соответствующим условиям Мьянмы, и составлявший согласно данным табл. 8.3 [135] 795,1 тыс. руб./га (в ценах 2003 г, индексация в расчетах не учтена).

Сколько-либо точные данные относительно времени восстановления почв Мьянмы, зараженных вилтом (грибковым заболеванием), в доступных источниках информации не обнаружены. По этой причине с целью недопущения чрезмерно высокого значения величины рассчитываемого ущерба практически произвольно по данным табл. 8.6 [135] коэффициент пересчета k_6 принят равным 2,5, что соответствует трехлетней продолжительности восстановления.

Наряду с этим известно, что проникновение обитающих в почве грибов в растения происходит через их корни [136], обуславливая последующее развитие заболевания, а активные угли являются хорошими носителями микробов и грибов [3], вследствие чего при внесении (запашке) этих адсорбентов в почву будет происходить фиксация ими такой микрофлоры микронных размеров, сокращающая и прерывающая названное проникновение.

Не располагает автор и необходимыми данными о степени бактериального загрязнения названных земель, учитываемой коэффициентом k_{zi} , вследствие чего последнее условно принято по данным табл. 8.8 [135] формально соответствующим гербициду атразину с $ПДК_{почв\ i}$, равным 0,5 мг/кг. Этот гербицид широко используют в Мьянме, особенно при выращивании риса [137], а пестициды вообще считают одними из наиболее опасных загрязняющих веществ для почвы [135, стр. 156], в связи с чем данный формализм не должен существенно сказаться на результате выполняемой оценки. Вопросы фиксации находящегося в почве атразина активным углем на базе гуза-паи освещены выше в подразделе 3.4.6. Согласно [137] содержание атразина в почве при выполнении определений составляло 3,64 мг/кг, что в 7,3 раза превышает указанную величину $ПДК_{почв\ i}$ и в 5,2 раза – величину его ориентировочно допустимой концентрации $ОДК_{почв\ i}$ в соответствии с данными табл. 8.9 [135], что согласно информации табл. 8.10 [135] позволяет констатировать уровень загрязнения почвы как третий

средний, а значение коэффициента k_{3i} согласно табл. 8.11 [135] равным 0,6. Толщина загрязненного слоя почвы в соответствии с [137] не превышает 20 см, что обеспечивает по данным табл. 8.14 [135] принятие величины коэффициента k_{2i} равной 1,0.

Таким образом, величина ущерба $У^{сх.зем}$ от загрязнения почвы сельскохозяйственных территорий вилтом и атразином, как отмечено в [135], может быть грубо оценена произведением указанных выше величин, коэффициентов и зараженной земельной площади $S_{ir}^{зем}$ (или $Пл^{сх.зем}$):

$$У^{сх.зем} = S_{ir}^{зем} \text{ (или } Пл^{сх.зем} \text{)} \cdot I_t^{инд} \cdot \check{H}_r^{ст.сх.зем} \cdot k_6 \cdot k_{3i} \cdot k_{2i} \cdot k_{эср}^{почв} \cdot k_{новр}^{почв}$$

В связи с тем, что коэффициент относительной опасности воздействия σ (он же $k_{эср}^{почв}$) для орошаемых пашен южных зон составляет 0,5 (в соответствии с позицией 11 табл. 6.1 [135]), а значения $k_{новр}^{почв}$ и $I_t^{инд}$ следует считать равными 1 из-за отсутствия принадлежности земель к особо охраняемым и индексации их стоимости соответственно, последнее выражение приобретает следующий вид:

$$У^{сх.зем} = 402,11 \text{ га} \cdot 1 \cdot 795,1 \text{ тыс. руб./га} \cdot 2,5 \cdot 0,6 \cdot 1 \cdot 0,5 \cdot 1.$$

Вычисления резюмирует сумма, составляющая 239788245,6 руб. (3197176,6 \$ США на январь 2021 г.) и примерно отражающая возможный уровень предотвращаемого ущерба при ежегодном внесении на хлопковые плантации активного угля, получаемого из гуза-пай.

ВЫВОДЫ

- при оценке влияния отходов сырьевой базы и абиотических факторов технологических процессов получения продукции легкой и текстильной отраслей промышленности на качество окружающей среды в естественных и искусственных экосистемах показана возможность минимизации данных антропогенных воздействий при использовании крупнотоннажных сырьевых отходов легкой промышленности (гуза-паи) и полученных из них углеродных адсорбентов;
- разработаны научно-технические основы технологии термической переработки крупнотоннажных отходов гуза-паи с получением углеродных адсорбентов для инженерной защиты территорий естественных и искусственных экосистем;
- определены основные технологические параметры ключевых стадий получения углеродных адсорбентов на основе отходов сырьевой базы легкой и текстильной промышленности;
- изучены закономерности влияния значений управляющих параметров на структурно-адсорбционные характеристики и выход целевых продуктов пиролиза сырья и активации его карбонизата водяным паром;
- установлены кинетические и равновесные закономерности процессов очистки и обезвреживания ряда газовых и жидкофазных объектов полученными углеродными адсорбентами;
- предложена и обоснована аппаратно-технологическая схема процесса получения углеродных адсорбентов на базе гуза-паи;
- выполнена технико-экономическая оценка периодического производства 100 т в год активных углей согласно разработанной технологии, свидетельствующая, что при приведенных затратах 580 \$ США на 1 т продукции и оптовой цене около 1070 \$ США предприятие может иметь годовую прибыль в размере примерно 56200 \$ США, при этом предотвращаемый ущерб от загрязнения почвы плантаций полевыми остатками возделывания хлопчатника может приблизительно составить 3,2 млн. \$ США.

Список литературных источников

1. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение / пер. с нем. под ред. Т.Г. Плаченова и С.Д. Колосенцева. Л.: Химия, 1984. – 215 с.
2. Мухин В.М., Тарасов А.В., Клушин В.Н. Активные угли России. – М.: Металлургия, 2000. – 352 с.
3. Мухин В.М., Клушин В.Н. Производство и применение углеродных адсорбентов. – М.: Изд-во РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012. – 308 с.
4. Активированный уголь: сырье, состав, структура, применение [Электронный ресурс] Режим доступа: <https://studfile.net/preview/8172280/page:3/> (дата обращения: 05.04.2020).
5. Активный уголь. Химическая энциклопедия. М.: Изд-во «Советская энциклопедия», 1988, т. 1, с. 77.
6. Тарковская И. А. Окисленный уголь. – Киев: Наукова Думка, 1981. – 197 с.
7. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1976. – 512 с.
8. ГОСТ 33614-2015 Угли активированные. Номенклатура показателей качества.
9. Активные угли. Эластичные сорбенты, катализаторы, осушители и химические поглотители на их основе. Номенклатурный каталог / под ред. д.т.н. В.М. Мухина / М.: Изд. дом «Руда и металлы», 2003. – 280 с.
10. Тихомирова А.Д., Спиридонова Е.А., Самонин В.В., Подвязников М.Л. Получение и исследование активных углей, модифицированных различными бактерицидными агентами // ЖПХ, 2015, т. 88. Вып. 8, с. 1197-1202.
11. Цыганова С.И., Жижаев А.М., Бондаренко Г.Н., Фетисова О.Ю. Синтез пористых металл-углеродных материалов на основе древесины березы, модифицированной хлоридом цинка и ферроценом // Химия растительного сырья, 2015, № 3, с. 205-211.
12. Микова Н.М., Иванов И.П., Чесноков Н.В., Кузнецов Б.Н. Исследование термощелочной активации лигнина из соломы пшеницы. Строения и свойств получаемых активных углей // Химия растительного сырья, 2014, № 3, с. 227-234.

13. Саипов А.А., Ивахнюк Г.К., Капитоненко З.В. Механическая активация и пористая структура углей из косточкового сырья // Известия СПбГТИ (ТУ), 2015, № 30, с. 63-65.
14. Инфолайн исследовательская группа. Обзор рынка активных углей в СНГ, 9-е издание. М.: 2019 [Электронный ресурс] Режим доступа: http://www.infomine.ru/files/catalog/169/file_169_eng.pdf (дата обращения: 02.02.2020).
15. Рынок активированного угля в России. Текущая ситуация и прогноз 2019-2023 гг. [Электронный ресурс] Режим доступа: <ps://alto-group.ru/otchet/rossija/326-rynok-aktivirovannogo-uglya-tekushchaya-situaciya-i-prognoz-2014-2018-gg.html> (дата обращения: 02.02.2020).
16. Темирханов Б.А., Султыгова З.Х., Арчакова Р.Д., Медова З.С.-А. Синтез высокоэффективных сорбентов из скорлупы грецкого ореха // Сорбционные и хроматографические процессы, 2012, т. 12, вып. 6, с. 1025-1032.
17. Компания Геосорб. Активный (активированный) дробленый кокосовый уголь марки КАУСОРБ [Электронный ресурс] Режим доступа: <https://www.mtkisorbent.ru/> (дата обращения: 05.04.2020).
18. Чиликин В.Е., Мушаров З.А., Гурьянов В.В., Бакунина Н.М. Способ получения сферического углеродного адсорбента. Патент РФ № 2085486.
19. Тепляков Д.Э. Технология углеродминеральных адсорбентов на основе донных осадков шламонакопителей нефтеперерабатывающих производств. Автореферат дисс. к.т.н. М., 1998. – 16 с.
20. Айссауи Н., Клушин В.Н., Аллиуа Т.В. Пористая структура углеродминеральных адсорбентов на основе контактных разъемов печатных плат // Тезисы докладов XIII Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 1999, ч. IV, с. 36.
21. Минхайдарова Г.В. Экологические аспекты утилизации твердого углеродного остатка пиролиза изношенных шин. Автореферат дисс. к.т.н. Казань, 2004. – 19 с.
22. Хомутов А.Н. Основы технологии активных углей из отходов полиуретанполиамидных тканей и торфа. Автореферат дисс. к.т.н. М., 2005. – 16 с.

23. Нистратов А.В. Разработка технологии активных углей на торфополимерной основе с утилизацией побочных продуктов пиролиза. Автореферат дисс. к.т.н. М., 2013. – 16 с.
24. Сурков А.А. Переработка отходов потребления полиэпрбоната с получением сорбционных материалов для обезвреживания сточных вод нефтехимических производств. Автореферат дисс. к.т.н. Иваново, 2013. – 16 с.
25. Хабибуллина А.Р. Пирогинетическая переработка древесных отходов в активированный уголь. Автореферат дисс. к.т.н. Казань, 2018. – 16 с.
26. Зенькова Е.В. Технологические основы рециклинга отходов мебели в активные угли. Автореферат дисс. к.т.н. М., 2019. – 16 с.
27. Камара Салифу Углеродные адсорбенты из растительного углеродсодержащего сырья Гвинейской республики. Автореферат дисс. к.т.н. М., 2002. – 16 с.
28. Веприкова Е.В., Щипко М.Л., Чупарев Е.Н. Свойства порошкообразных и таблетированных препаратов на основе энтеросорбента из луба коры березы // Химия растительного сырья, 2010, № 2, с. 31-36.
29. Атчабарова А.А., Токпаев Р.Р., Нечипуренко С.В., Наурызбаев М.К. Новые углеродные материалы для получения модифицированных электродов // Вестник КазНТУ, 2015, № 4, с. 484-488.
30. Амерханова Ш.К., Уали А.С., Жаслан Р.К. Изучение свойств активных углей, полученных из сухих шишек сосны обыкновенной // Химия растительного сырья, 2015, № 1, с. 205-209.
31. Нгуен Мань Хиеу Процессы термической переработки рисовой шелухи при получении активированного углеродного материала и их аппаратурное обеспечение. Автореферат дисс. к.т.н. Томск, 2018. – 22 с.
32. Зин Мое Исследование рациональности и эффективности переработки отходов консервирования плодов манго на активные угли. Автореферат дисс. к.т.н. М., 2019. – 16 с.
33. Наинг Линн Сое Переработка отходов древесины железного дерева в активные угли. Автореферат дисс. к.т.н. М., 2019. – 16 с.
34. Кольшкин Д.А., Михайлова К.К. Активные угли: свойства и методы испытаний. – М.: Химия, 1972. – 56 с.

35. Бухаркина Т.В., Дигуров Н.Г. Химия природных энергоносителей и углеродных материалов. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 1999. – 195 с.
36. Активные угли [Электронный ресурс] Режим доступа: <https://sorbis-group.com/articles/aktivnye-ugli.html> (дата обращения: 07.04.2020)
37. Свойства углеродных волокон [Электронный ресурс] Режим доступа: https://vuzlit.ru/2140706/svoystva_uglerodnyh_volokon (дата обращения: 07.04.2020).
38. Активированный уголь. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%BA%D1%82%D0%B2%D0%B8> (дата обращения: 10.03.2014).
39. Адсорбенты. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www/ecology-energy.ru/production/adsorbents/> (дата обращения: 12.02.2014).
40. IUPAC. Manual of Symbols and Terminology. Appendix 2, Pt. 1, Colloid and Surface Chemistry. Pure Appl. Chem., 1972, v. 31, p. 578.
41. Олонцев В.Ф. Некоторые тенденции в производстве и применении активных углей в мировом хозяйстве. Хим. промышленность, 2000, № 8, с. 7-14.
42. Олонцев В.Ф., Фарберова Е.А., Минькова А.А., Генералова К.Н., Белоусов К.С. Оптимизация пористой структуры активированных углей в процессе технологического производства // Вестник ПНИПУ, 2015, № 4, с. 9-23.
43. Фенелонов В.Б., Пармон В.Н. Адсорбционные методы измерения общей и парциальной поверхности гетерогенных катализаторов и носителей (современное состояние и тенденции развития) // В сб.: Промышленный катализ в лекциях. Под ред. проф. А.С. Носкова. – М.: Калвис, 2006, с. 77-119.
44. Активированный уголь: производство из косточек фруктов, опилок, отходов с/х. [Электронный ресурс] Режим доступа: http://www/asia-business.ru/torg/mini-factory/coal/activated/activated_1147.html. (дата обращения: 27.11.15).
45. Лукин В.Д., Анципович И.С. Регенерация адсорбентов. М.: Химия. 1983. – 216 с.
46. Тимонин А.С. Инженерно-экологический справочник. Калуга: издательство Н. Бочкаревой, т. 2. -2003. - 884 с.
47. Основные процессы и аппараты химической технологии. Пособие по проектированию / Под ред. Ю. И. Дытнерского. – М.: Альянс, 2008. – 493 с.

48. Активированный уголь [Электронный ресурс] Режим доступа: <https://ru.wikipedia.org/wiki/> (дата обращения: 12.09.2019).
49. Угли активные. Каталог. Черкассы: НИИТЭХИМ, 1983. – 16 с.
50. [Электронный ресурс] Режим доступа: http://www.indiaenvironment-portal.org.in/files/Myanmar-ThestatusofBt-cotton-in_Myanmar2010.pdf?fbclid=IwAR1k_9jv00sNsX_KgxAiD4IThTCow_61oXhvYpbV7EB5jTmWLQmb0Ok_1kN9Fk (дата обращения: 21.09.2019).
51. [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.arc.agric.za/arc-iic/Pages/Cotton.aspx> (дата обращения 11.10.2019).
52. [Электронный ресурс] Режим доступа: <https://www.cottonacres.com/cotton-story/> (дата обращения 11.10.2019).
53. Электронный ресурс] Режим доступа: <https://tradingeconomics.com/myanmar/imports/cotton> (дата обращения 11.10.2019).
54. Хлопчатник – народнохозяйственное значение, виды и сорта [Электронный ресурс] режим доступа: <http://agro-portal24.ru/agronomiya/255-hlopchatnik-...> (дата обращения: 01.11.2017).
55. [Электронный ресурс] режим доступа: <file:///D:/PDF/Cultivation%20of%20Cotton%20plant.pdf> (дата обращения: 03.02.2018).
56. [Электронный ресурс] Режим доступа: https://www.quandl.com/data/UFAO/CR_SDCT_MMR-Seed-Cotton-Production-in-Myanmar (дата обращения: 16.11.2019).
57. Хлопчатник [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://enc-dic.com/colier/Hlopchatnik-7052> (дата обращения: 01.11.2017).
58. Источники инфекции вертициллеза хлопчатника и меры их ... [Электронный ресурс] Режим доступа: <https://rucont.ru/searchresults?q=%22%D0%B3%D1%83...> (дата обращения: 04.04.2018).
59. Прядильные культуры [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.landwirt.ru/2009-12-12-16-03-24/142-2009-03-04-20-51-29> (дата обращения: 04/04/2018).
60. Бизнес-план «Переработка гуза-пай хлопчатника в Туркменистане» [Электронный ресурс] Режим доступа: https://www.megaresearch.ru/work_examples/biznes-planu/165#_Тос471726672 (дата обращения: 14.03.2019).

61. Биотопливо: мировой опыт госрегулирования [Электронный ресурс] Режим доступа: http://newchemistry.ru/letter.php?n_id=692 (дата обращения: 14.10.2019).
62. В Узбекистане стали производить биотопливо из хлопчатника [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.ecoindustry.ru/NEWS/view/29249.html> (дата обращения: 14.10.2019).
63. Рахматов О., Жураев У., Равшанов Ж., гребнеотделитель сушеного винограда дисмембраторного типа и расчет его параметров, Аграрная наука – сельскому хозяйству: сборник статей: в 3 кн. / XI Международная научно-практическая конференция (4-5 февраля 2016 г.). Барнаул: РИО Алтайского ГАУ, 2016. Кн. 3. 372 с.
64. [Электронный ресурс] Режим доступа: <https://www.agroinvestor.ru/technologies/article/14837-v-uzbekistane-proizvodyat-biotoplivo-iz-otkhodov/> (дата обращения: 16.11.2019).
65. Кедельбаев Б.Ш., Есимова А.М., Нарымбаева З.К., Абильдаева Р.А., Кудасова Д.Е. Исследование процесса получения полисахаридов из гуза-паи // Международный журнал экспериментального образования. 2015, № 10-1, с. 27-28. [Электронный ресурс] Режим доступа: URL: <http://expeducation.ru/ru/article/view?id=8492> (дата обращения: 03.04.2018).
66. Из стеблей хлопчатника начнут выпускать древесностружечные плиты [Электронный ресурс] Режим доступа: <https://www.gazeta.uz/ru/2016/09/26/dstp/> (дата обращения: 16.03.2019).
67. Карбонизация растительного сырья и исследование полученных материалов физико-химическими методами анализа [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://helpiks.org/3-96312.html> (дата обращения: 01.11.2017).
68. Сербина Т.В. Разработка технологии активных углей из гуза-паи (отхода хлопчатника). Автореферат дисс. к.т.н., М.: 1993. – 15 с.
69. [Электронный ресурс] Режим доступа: <https://rasayanjournal.co.in/vol-5/issue-3/8.pdf> (дата обращения: 09.12.2018).
70. [Электронный ресурс] Режим доступа: https://docviewer.yandex.ru/view/0/?page=1&*=x9DJ601neobbQuXui2EmJBh%2BzZ57InVybCI6Imh0dHA6Ly9ncmVlbi1jaGVtaXN0cnkuaW1lZHB1Yi5jb20vcHJvZHVjdGlubi1vZi1hY3R (дата обращения: 14.09.2018).

- 71.[Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.ipcbee.com/vol20/5-ICBEE2011E010.pdf> (дата обращения: 22.09.2020).
- 72.Roozbeh Hoseinzadeh Hesas, Arash Arami-Niya, Wan Mohd Ashri Wan Daud, Sahu J.N. Получение и характеристика активированного угля из яблочных отходов активацией фосфорной кислотой при помощи СВЧ: применение в адсорбции метиленового синего [Электронный ресурс] Режим доступа: https://bioresources.cnr.ncsu.edu/BioRes_08/BioRes_08_2_2950_Hesas_AWS_Prep_Charac_Carbon_Apple_Methylene_Blue_3852.pdf (дата обращения: 18.10.2019).
- 73.[Электронный ресурс] Режим доступа: <https://www.gavinpublishers.com/articles/Review-Article/Current-Trends-in-Chemical-Engineering-and-Process-Technology/> (дата обращения: 14,11.2018).
- 74.Sahu J.N., Acharya Jyotikusum, Sahoo B.K., Meikap B.C. Optimization of lead (II) sorption potential using developed activated carbon from tamarind wood with chemical activation by zinc chloride // *Desalination and Water Treatment*, 2016, Vol. 57 (5), pp. 2006-2017.
- 75.Tan I.A.W., Ahmad A.L., Hameed B.H. Adsorption isotherms, kinetics, thermodynamics and desorption studies of 2,4,6-trichlorophenol on oil palm empty fruit bunch-based activated carbon // *Journal of Hazardous Materials*, 2010, Vol. 101, Issue 14, pp. 5070–5075.
- 76.Hameed B.H., Ahmad A.L., Latiff K.N.A. Adsorption of basic dye (methylene blue) onto activated carbon prepared from rattan sawdust // *Chemical Engineering Journal*, 2011, Volume 172, Issue 1, pp. 326-334.
- 77.Hameed B.H., Din A.T.M., Ahmad A.L. Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: Kinetics and equilibrium studies // *Journal of Hazardous Materials*, 2007, Vol. 141, pp. 819–825.
- 78.Hameed B.H., Rahman A.A. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from biomass material // *Journal of Hazardous Materials*, 2008, Vol. 160, Issues 2–3, pp. 576–581.
- 79.Foo K.Y., Hameed B.H. Microwave-assisted preparation of oil palm fiber activated carbon for methylene blue adsorption // *Chemical Engineering Journal*, 2011, Vol. 166, Issue 2, pp. 787–791.
- 80.Kundu A., Gupta B.S., Hashim M.A., Redzwan G. Taguchi optimization approach for production of activated carbon from phosphoric acid impregnated palm kernel

shell by microwave heating // *Journal of Cleaner Production*, 2015, Volume 105, No. 15, pp. 420-427.

81. Юрьев Ю.Л., Панова Т.М., Дроздова Н.А. Получение нанопористых углеродных материалов из мягколиственной древесины, Уральский государственный лесотехнический университет, № 4(59), 2016 г, Леса России и хозяйство в них, УДК 674.8: 66.021.2.081.3 .
82. AlOthman Zeid Abdullah, Habila Mohamed Abdelaty, Rahmat Ali, Ghafar Ayman Abdel, Hassouna Mohamed Salah El-din. Valorization of two waste streams into activated carbon and studying its adsorption kinetics, equilibrium isotherms and thermodynamics for methylene blue removal // *Arabian Journal of Chemistry*, 2014, No 7, pp. 1148–1158.
83. Kadirvelu K., Thamaraiselvi K., Namasivayam C. Removal of heavy metals from industrial wastewaters by adsorption onto activated carbon prepared from an agricultural solid waste // *Bioresource Technology*, 2001, Volume 76, issue 1, pp. 63-65.
84. Бамбуковый уголь [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.bamboopro.ru/charcoal/html> (дата обращения: 3.07.15).
85. Способ приготовления активированного угля из растительного сырья [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://bankpatentov.ru/node/96409>. (дата обращения: 19.04.15).
86. Юнусов М.П. Сорбционные свойства активного угля, полученного из хлопкового лигнина, и его применение для очистки воды от органических веществ / М.П. Юнусов, И.В. Перездриенко, У.Т. Умаров, Б.Э. Шерматов // *Химия и технология воды*. - 2001. - № 6. - С. 607-611
87. Piyas Mohammad, Khan Nadir, Sultana Qamar. Thermodynamic and Kinetic Studies of Chromium (VI) Adsorption by Sawdust Activated Carbon // *Journal Chemical Society of Pakistan*, 2014, V. 36 (6), pp. 1003-1012.
88. Azizah Shaaban, Sian-Meng Se, Imran Mohd Ibrahim, Qumrul Ahsa. Preparation of rubber wood sawdust-based activated carbon and its use as a filler of polyurethane matrix composites for microwave absorption // *New Carbon Materials*, 2015, Volume 30, Issue 2, pp. 167-175
89. [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.isca.in/rjcs/Archives/v3/i12/3.ISCA-RJCS-2013-165.pdf> (дата обращения: 03.03.2018).
90. Получение и характеристика активированного угля, полученного из древесных отходов *Balsamodendron caudatum* с помощью различных процессов активации

[Электронный ресурс] Режим доступа: <https://rasayanjournal.co.in/vol-5/issue-3/8.pdf>. (дата обращения: 18.05.2019).

91. Sharifah Mona Abdul Aziz, Rafeah Wah, Zainab Ngaini, Sinin Hamdan. Bio-oils from microwave pyrolysis of agricultural wastes // *Fuel Processing Technology*, 2013, V. 106, pp. 744–750.
92. Cagnon Benoît, Py Xavier, Guillot André, Stoeckli Fritz, Chambat Gérard. Contributions of hemicellulose, cellulose and lignin to the mass and the porous properties of chars and steam activated carbons from various lignocellulosic precursors // *Bioresource Technology*, 2009, issue 1, pp. 292-298.
93. Получение активированного угля из скорлупы зеленого кокоса и его характеристика [Электронный ресурс] Режим доступа: <https://www.longdom.org/open-access/preparation-of-activated-carbon-from-green-coconut-shell-and-its-characterization-2157-7048-1000248.pdf> (дата обращения: 17.11.2018).
94. Температура пиролиза вызвала изменения характеристик и химического состава биочара, полученного из отходов конокарпа [Электронный ресурс] Режим доступа: https://www.researchgate.net/publication/237074934_2_Pyrolysis_temperature_induced_changes. (дата обращения: 27.03.2018).
95. Al-Wabel Mohammad I., Al-Omran Abdulrasoul, El-Naggar Ahmed H., Nadeem Mahmoud, Usman Adel R.A. Pyrolysis temperature induced changes in characteristics and chemical composition of biochar produced from conocarpus wastes // *Bioresource Technology*, 2013, V. 131, pp. 374-379.
96. Jechan Lee, Xiao Yang, Seong-Heon Cho, Jae-Kon Kim, Sang Soo Lee, Daniel C.W. Tsang, Yong Sik Ok, Eilhann E. Kwon. Pyrolysis process of agricultural waste using CO₂ for waste management, energy recovery and biochar fabrication // *Applied Energy*, 2017, V. 185, pp. 214–222.
97. Kundu A., Gupta B.S., Hashim M.A., Redzwan G. Taguchi optimization approach for production of activated carbon from phosphoric acid impregnated palm kernel shell by microwave heating // *Journal of Cleaner Production*, 2015, v. 105, pp. 420-427.
98. Gyung-Goo Choi, Seung-Jin Oh, Soon-Jang Lee, Joo-Sik Kim. Production of bio-based phenolic resin and activated carbon from bio-oil and biochar derived from fast pyrolysis of palm kernel shells // *Bioresource Technology*, 2015, V. 178, pp. 99–107.

99. Кедельбаев Б.Ш., Есимова А.М., Нарымбаева З.К., Абильдаева Р.А., Кудасова Д.Е. Исследование процесса получения полисахаридов из гуза-пай // Международный журнал экспериментального образования, 2015, № 10-1, с. 27-28.
100. Зубахин Н.П., Клушин В.Н., Дмитриева Д.А., Зенькова Е.В. Оценка концентратов ископаемых углей и полученных на их основе углеродных материалов как средств очистки от нефтепродуктов сточных вод с территории коксохимического производства // Кокс и химия. 2011, № 4, с. 39-42.
101. ГОСТ 12597-67 Сорбенты. Метод определения массовой доли воды в активных углях и катализаторах на их основе.
102. ГОСТ 6217-74/ Уголь активный древесный дробленый. Технические условия.
103. ГОСТ 17219-71 Угли активные. Метод определения суммарного объема пор по воде.
104. ГОСТ 16188-70 Сорбенты. Метод определения прочности при истирании.
105. Лурье Ю.Ю., Рыбникова А.И. Химический анализ производственных сточных вод // М.: Химия, 1974. – 336 с.
106. Шумяцкий Ю.И., Афанасьев Ю.М. Адсорбция: процесс с неограниченными возможностями – М.: Высшая школа. 1998. – 78 с.
107. Шумяцкий Ю.И. Промышленные адсорбционные процессы – М.: КолосС. 2009. – 183 с.
108. Активированный уголь: сырье, состав, структура, применение [Интернет ресурс] Режим доступа: <https://studfile.net/preview/8172280/page:3/> (дата обращения: 05.04.2020).
109. Boehm. H.P. Chemical identification of surface group // Advances in Catalysis and Related Subjects, vol. 16, Academic Press, New York. 1966, pp. 179–274.
110. Родионов А.И., Клушин В.Н., Систер В.Г. Технологические процессы экологической безопасности. Калуга: Изд-во Н. Бочкаревой, 2007. - 800 с.
111. Наинг Линн Сое, Зин Мое, Со Вин Мьинт, Мин Тху, Мьят Мин Тху, Нистратов А.В., Клушин В.Н. Углеродные адсорбенты на базе растительных

- отходов Мьянмы как средства очистки производственных выбросов и сбросов // Сорбционные и хроматографические процессы, 2019, т. 19, № 5, с. 574-581.
112. Со Вин Мьинт, Мин Тху, Наинг Линн Сое, Мьят Мин Тху, Зин Мое, Нистратов А.В., Клушин В.Н. Особенности активных углей, полученных химическим модифицированием из отходов растительного сырья республики Союз Мьянма //, Химическая промышленность сегодня, 2020, № 1, с. 54-61.
113. Каменщиков Ф.А., Богомольный Е.И. Нефтяные сорбенты. Москва-Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2003. – 268 с.
114. Адсорбенты. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www/ecology-energy.ru/production/adsorbents/> (дата обращения: 12.02.2014).
115. Разработка технологии использования рисовой шелухи в качестве нефтесорбента. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.rusnauka.com/SND/Ecologia/1> (дата обращения: 13.12.2015).
116. Адсорбенты для сбора нефти. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://grantorf.by/index.php/adsorbenty-dlya-sbora-nefti> (дата обращения: 28.04.2015).
117. Nistratov A.V., Klushin V.N., Rodina D.A. Water purification from petroleum and engine oil by carbon adsorbents from secondary raw materials. 7th International Conference «New Functional Materials and High Technology» Tivat, Montenegro, 23-27 September 2019: Abstracts. – G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, 2019, pp. 26-28.
118. ГОСТ Р 52991-2008 Вода. Методы определения содержания общего и растворенного органического углерода
119. Загрязнение почв остаточными пестицидами и микробными патогенами [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://agrohimija.ru/ceolity/2423-zagryaznenie-pochv-ostatocnymi-pedticidami-i-mikrobnymi-patogenami.html> (дата обращения: 15.10.2019).
120. Что такое рапс... [Электронный ресурс] Режим доступа: Наш Сад <http://nashsad.su/zelen-i-travy/chto-takoe-raps-opisanie-rasteniya-> (дата обращения: 11.10.2017).
121. Мухин В.М., Гурьянов В.В., Спиридонов Ю.Я. и др. Способ получения активного угля из соломы зерновых культур. Патент РФ № 2596252, опубл. 10.09.2016, билл. № 25.

122. Сухая перегонка древесины [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://dic.academic.ru/dic.nsf/bse/137287/%D0%A1%D1%85%D0%B0%D1%8F> (дата обращения: 13.06.2016).
123. Первичные продукты пиролиза древесины [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://msd.com.ua/tehnologiya-i-oborudovanie-lesoximicheskix-proizvodstv-...> (дата обращения: 17.08.2016).
124. Пиролиз древесины [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://wood-prom.ru/clauses/derevoobrabotka/piroliz-drevesiny> (дата обращения: 17.04.2018).
125. Трубы большого диаметра. [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.tk-rapid.ru/truby-bolshogo-diametra/> (дата обращения: 11.12.2016).
126. Коровкин Е.В. Печь с наружным обогревом. АС СССР № 526754. Оpubл. 30.08.1976. Бюлл. № 32.
127. Весы торговые напольные [Электронный ресурс] Режим доступа: <https://www.xn--b1aeeeabb0hpcbae.xn--p1ai/vesy/tovarnye-vesy/vesy-torgovye-napolnye/> (дата обращения 01.07.2020).
128. Бобылев В.Н. Подбор и расчет трубчатых теплообменников. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2003. – 80 с.
129. Парогенераторы, паровые котлы на твердом топливе до 5000 кг пара/час [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.topmash.ru/parovoe-oborudovanie/parogeneratory-na-tverdom-toplive>. (дата обращения: 11.12.2016).
130. Elektror [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.elektor.ru/faq.shtml> (дата обращения: 20.11.2016).
131. KRAFT [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://kraftcompany.ru/postavka/10/57> (дата обращения: 20.11.2016).
132. Методические указания по определению эколого-экономической эффективности технологических процессов и производств в дипломных проектах и работах. – М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1985. – 48 с.
133. Активированный уголь цена: 62 предложения в России [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.regorg.ru/search?q=%E0%EA%F2%E8%E2%E...> (дата обращения: 21.03.2020).

134. Уголь активный кокосовый [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.mtksorbent.ru/ugol-aktivnyj-aktivirovannyj/ugli-aktivnye-na-osnove-kokosa...> (дата обращения: 23.12.2016).
135. Тарасова Н.П., Ермоленко Б.В., Зайцев В.А., Макаров С.В. Охрана окружающей среды в дипломных проектах и работах. Учебное пособие. М.; РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2006 – 218 с.
136. Вилт хлопчатника [Электронный ресурс] Режим доступа: <https://www.activestudy.info/vilt-xlopchatnika/> (дата обращения 07.01.2021).
137. Способ получения активного угля из стеблей растения. Патент РФ № 2714083. Оpubл. 11.02.2020. Бюлл. № 5.