

Со Вин Мьинт

**ПЕРЕРАБОТКА СКОРЛУПЫ ОРЕХОВ КОКОСА РЕСПУБЛИКИ
МЬЯНМА В АКТИВНЫЕ УГЛИ**

по специальности 05.17.07 - Химическая технология топлива и
высокоэнергетических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2017

Работа выполнена на кафедре промышленной экологии Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Клушин Виталий Николаевич,
профессор кафедры промышленной
экологии Российского химико-
технологического университета
имени Д.И. Менделеева

**Официальные
оппоненты:** доктор технических наук, профессор
Самонин Вячеслав Викторович,
заведующий кафедрой химической
технологии материалов и изделий
сорбционной техники Санкт-Петербург-
ского государственного технологического
института (технического университета)

доктор химических наук, профессор
Ткаченко Сергей Николаевич
профессор кафедры физической химии
химического факультета Московского
государственного университета имени
М.В. Ломоносова

Ведущая организация: АО «Ведущий научно-исследовательский
институт химического технологии»

Защита состоится 12 сентября 2017 г. в 14:00 часов на заседании
Диссертационного совета Д 212.204.08, созданного на базе Российского
химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева по адресу:
125047, Москва, Миусская пл., д. 9, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном
центре Российского химико-технологического университета
имени Д.И. Менделеева и на сайте <http://diss.muctr.ru/author/195/> .

Автореферат диссертации разослан « ____ » _____ 2017 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 212.204.08



С. В. Вержичинская

Общая характеристика работы

Актуальность работы

Республика Союз Мьянма – одна из стран тропического пояса, располагающая значительными возобновляемыми запасами ряда видов высококачественного древесного сырья для получения активных углей. На территории республики широко культивируют, в частности, кокосовые пальмы, собирая богатый урожай кокосовых орехов (страна занимает шестое место в мире в качестве производителя этих плодов). Переработку их содержимого на пищевые, кормовые и другие продукты сопровождает образование в виде отходов скорлупы, основная масса которой служит для производства топливного угля, широко используемого в индивидуальных хозяйствах.

Наряду с этим функционирование многочисленных производств пищевого, горнодобывающего и смежного профиля сопровождается образованием сточных вод и газовых выбросов, содержащих загрязняющие вещества как органической, так и неорганической природы, но без должной очистки направляемых в биосферу, нанося ее объектам экологический ущерб существенных размеров.

Мировая практика показывает, что задачи глубокой (финишной) очистки названных сбросов и выбросов наиболее эффективно решают с использованием активных углей, производимых из различного углеродсодержащего сырья. Однако в республике Союз Мьянма производства этих адсорбентов практически отсутствуют. В настоящее время в стране функционирует лишь компания «Rectangle Co., Ltd», производящая с целью экспорта с использованием японской техники на фабрике в г. Зейявадди (район Таунггунгу) активный уголь главным образом из бамбука в количестве 20-30 т/год.

Имеющийся в передовых странах многолетний опыт промышленного производства активных углей свидетельствует, что одними из наиболее высококачественных среди них являются угли, получаемые из скорлупы кокосовых орехов (СКО). В этой связи для республики Союз Мьянма весьма актуальны задачи организации собственного производства из названного отечественного отходного сырья зерновых и порошковых активных углей и их использования в процессах защиты окружающей среды от негативного воздействия выбросов и сбросов производств национальной экономики.

Вместе с тем сведения о качестве названных отходов как сырья для производства активных углей в доступной научно-технической литературе отсутствуют, что предопределяет необходимость организации и выполнения целенаправленных исследований в этом направлении.

Цель и задачи работы

Целью работы является разработка и научное обоснование технологии активных углей из отходов национальной экономики республики Союз Мьянма в виде СКО наиболее простым и доступным для реализации в этой

стране методом парогазовой активации путем решения следующих основных задач:

- термографическое исследование представительного образца СКО республики Мьянма при его равномерном нагревании с целью квалифицированного выбора рационального уровня температурного воздействия на эти отходы при их пиролизе;
- экспериментальное обоснование рациональных условий реализации операций пиролиза названного сырья и активации получаемых карбонизатов водяным паром, как ключевых термических стадий получения активных углей методом парогазовой активации;
- исследование пористой структуры и технических характеристик целевых продуктов названных стадий переработки в найденных рациональных условиях СКО на активные угли, а также состава и свойств побочных продуктов обеих стадий;
- оценка сравнительной эффективности использования полученных углеродных адсорбентов в решении прикладных задач очистки производственных выбросов и сбросов;
- разработка технологической схемы производства активных углей на базе названных отходов и ее аппаратного оформления;
- выполнение ориентировочного технико-экономического обоснования разработанной технологии производства активных углей из СКО.

Научная новизна

В работе впервые с использованием сырьевых материалов в виде СКО – отходов национальной экономики республики Союз Мьянма:

- разработаны основы технологии активных углей методом парогазовой активации отходов пищевых производств республики Союз Мьянма в виде содержащих койр фрагментов СКО;
- выявлены закономерности влияния на выход и поглотительные свойства целевого продукта пиролиза СКО интенсивности нагревания, уровня конечной температуры и длительности изотермической обработки сырья при конечной температуре;
- установлен характер зависимости массы и сорбционной способности получаемого активного угля от интенсивности повышения температуры карбонизата, предельной величины этой температуры, времени выдержки при ней обрабатываемого материала и удельного расхода водяного пара в процессе активации;
- с привлечением метода низкотемпературной адсорбции азота получена информация о параметрах пористой структуры целевых продуктов пиролиза использованных отходов и их активации водяным паром; установлен характер эволюции пористой структуры при переходе от карбонизата к активному углю; для карбонизата констатированы практическое отсутствие петли гистерезиса и длительное время установления адсорбционного равновесия; на основании этих обстоятельств предложена гипотеза о наличии

наряду с адсорбционным хемосорбционным каналом связывания молекул азота, обладающих квадрупольным моментом, кислотными центрами карбонизата, экранируемыми в процессе активации продуктами термической деструкции угольной основы;

- обнаружено наличие резервов разработанной технологии, обеспечивающих изменение наряду с другими поглотительных свойств ее целевых продуктов за счет вариации ключевых параметров стадий пиролиза и активации. Показана, в частности, возможность глубокого извлечения из воды полученными активными углями тригалометанов; способ их производства получил статус изобретения согласно решению Роспатента № 2015149672/05(076390) от 01.11.2016;

- определены кинетические характеристики полученных адсорбентов в процессах рекуперации паров летучих растворителей (на примере извлечения бутанола из его смесей с воздухом, где изучено и равновесие адсорбции), а также в процессах очистки от органических примесей производственных сточных вод (на примере обработки стоков с территории коксохимического производства ОАО «Москокс»), сопоставленные с таковыми активного угля на древесной основе российского производства марки БАУ. Их показатели демонстрируют очевидные преимущества использования активных углей на основе СКО.

Практическая значимость

- показана принципиальная возможность использования отходов сельскохозяйственных и пищевых производств республики Союз Мьянма в виде фрагментов СКО в качестве сырья для получения методом парогазовой активации активных углей достаточно высокого качества;

- обоснованы условия реализации стадий пиролиза названных отходов и активации получаемых карбонизатов водяным паром, обеспечивающие рациональное сочетание выхода и адсорбционных свойств целевых продуктов;

- выполнена оценка выхода и показателей основных технических характеристик целевых и побочных продуктов стадий пиролиза и активации названной технологии, сведены материальные балансы этих стадий, предложены возможные направления использования и обезвреживания побочных продуктов обеих стадий;

- на основании сопоставительных исследований показана перспективность использования активных углей, полученных из скорлупы кокосовых орехов, в решении задач очистки газовых и жидких сред от загрязняющих их примесей органической природы;

- на примере использования регенерации водяным паром при ~150 °С полученного из СКО активного угля, насыщенного бензолом при комнатной температуре, показана возможность его стабильного и эффективного циклического использования с потерей примерно 7 % начальной адсорбционной активности в первых двух циклах адсорбции-регенерации;

- применительно к получению из указанных отходов 30 т в год активного угля согласно разработанной технологии осуществлено ее технико-экономическое обоснование, свидетельствующее об экономической целесообразности организации даже их периодического производства.

Апробация

Основные результаты работы представлены и обсуждены на Международных конгрессах и конференциях «Успехи в химии и химической технологии» МКХТ-2013, МКХТ-2014, МКХТ-2015 и МКХТ-2016 (М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева), X Международной научно-практической конференции «Рециклинг, переработка отходов и чистые технологии» (М.: ФГУП «Институт «Гинцветмет», 30.10.2014), Всероссийской молодежной конференции «Химическая технология функциональных наноматериалов» (М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, ноябрь 2015).

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 9 подготовленных в соавторстве статей и тезисов докладов, в том числе 2 статьи в журналах перечня ВАК, получено положительное решение Роспатента по заявке на изобретение.

Структура диссертации

Диссертация изложена на 145 с., состоит из введения, пяти глав, выводов и списков литературы из 167 позиций, содержит 27 рисунков и 42 таблицы, включает приложение на 28 с.

Положения, выносимые на защиту

- результаты термографических исследований образца сырья (СКО) и полученных из него карбонизата и активного угля, выполненных в защитной (азот) и окислительной (воздух) атмосферах, и сформулированные на их основании заключения;
- условия реализации ключевых стадий разработанного процесса (пиролиза сырья и активации карбонизата водяным паром), обеспечивающие рациональное сочетание выхода и качества их целевых продуктов;
- показатели выхода, технических характеристик, пористой структуры и поглотительной способности целевых продуктов названных стадий;
- данные аналитических исследований использованного сырья и побочных продуктов процесса переработки СКО на активные угли;
- технология получения методом парогазовой активации из отходов сельскохозяйственных и пищевых производств республики Союз Мьянма в виде СКО активных углей, способных к глубокому извлечению из газовых и жидких сред загрязняющих их органических примесей;
- итоги технико-экономического обоснования периодического производства активных углей согласно разработанной технологии.

Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность задачи организации в республике Союз Мьянма собственного производства активных углей, решению которой способствует наличие в стране крупнотоннажных отходов в виде СКО, являющихся потенциальным сырьем для такого производства, целесообразность использования которого требует экспериментальной оценки.

В главе 1, представляющей собой литературный обзор, охарактеризованы общие сведения об активных углях, сырье для их производства и приемах его активирования, пористой структуре и разновидностях этих адсорбентов, способах обработки газовых и жидких сред с их использованием, приемах регенерации и реактивации насыщенных и отработанных поглотителей. Особое внимание уделено технологии активных углей на плотной древесной, в том числе кокосовой, основе. Обзор завершают выводы и формулировка задач исследования.

В главе 2 изложены основные сведения об объектах выполненных исследований, экспериментальных установках и способах их эксплуатации, аппаратных и аналитических средствах проведенных определений и их достоверности. Для подлежащей исследованию СКО на оборудовании ЦКП университета получены микрофотография (рис. 1) и спектры произвольно выбранных точек поверхности фрагмента СКО (рис. 2), с использованием которых установлен элементный состав сырья (табл. 1).

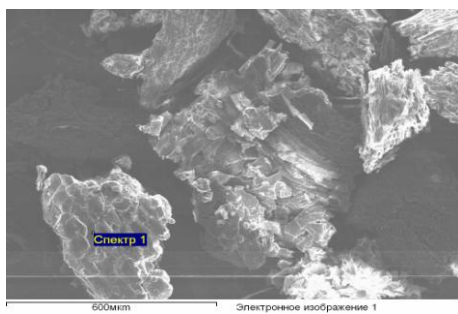


Рис. 1. Электронное изображение поверхности СКО

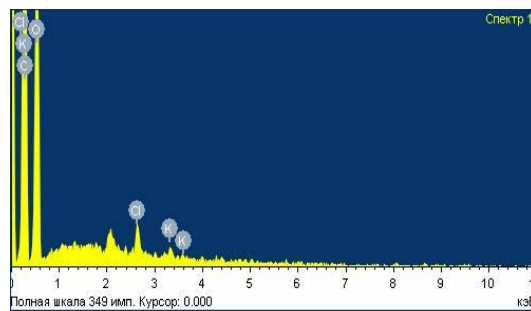


Рис. 2. Спектр поверхностных точек фрагмента СКО

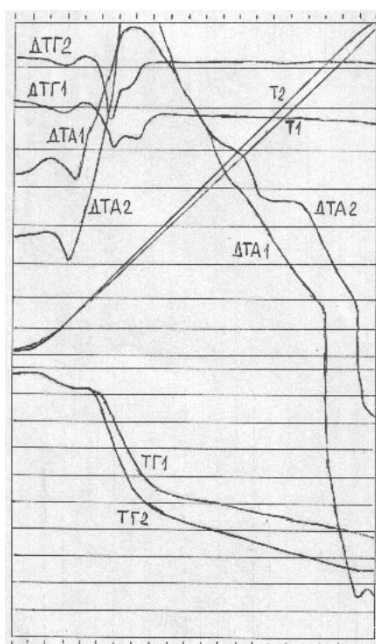
Таблица 1

Элементный состав СКО

Элемент	C	O	H	K	Cl	Na	Si	Al
Содержание, %	58,947	34,441	5,382	8,537	0,331	0,163	0,144	0,054

Массовое содержание золы в поставленных образцах СКО составляло от 1,02 до 4,25 % (по данным термографических испытаний может достигать 4,71 %). В усредненной пробе образца СКО, приготовленного для выполнения исследований, содержание золы было равным примерно 1,11 %.

В главе 3, включающей 5 разделов, обоснованы рациональные условия реализации процессов пиролиза СКО и активации полученного карбонизата водяным паром.



В разделе 3.1 охарактеризованы особенности изменения массы и теплового поведения образца СКО при его равномерном нагревании в защитной и окислительной средах с привлечением метода термографии (рис. 3). На основании этих данных и литературных сведений интервал температурного воздействия на сырье при экспериментальном изучении его пиролиза определен в границах 650-750 °С.

Рис. 3. Термограммы СКО в атмосферах азота (1) и воздуха (2)

В разделе 3.2 представлены результаты изучения пиролиза СКО в области варьирования скорости нагревания 5-15 °С/мин., предельных температур 650-750 °С и времени выдержки при этих температурах 30-300 мин. На основании сопоставления показателей качества и выхода полученных карбонизатов обоснованы рациональные условия реализации этого процесса: интенсивность нагрева 15 °С/мин., конечная температура 700 °С и длительность обработки при этой температуре 180 мин. Ряд свойств карбонизата, полученного пиролизом СКО в указанных условиях, характеризуют данные табл. 2.

Таблица 2

Технические характеристики карбонизата

Показатель и его размерность	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	J_2 , %	МГ, мг/Г	Выход, %
Значение показателя	0,16	0,15	0,03	0,16	40,3	5,30	25,3

Примечание: V_{Σ} - суммарная пористость по воде; V_s - объем сорбирующих пор; величины поглощения йода (J_2) и красителя метиленового голубого (МГ)

Насыпная плотность этого карбонизата 0,54 г/см³, прочность при истирании ~97,7 %, содержание золы 2,93 %, а объемный выход ~29,4 %. Здесь же представлен материальный баланс пиролиза СКО.

В разделе 3.3 представлены и обсуждены термограммы карбонизата, полученного пиролизом СКО в указанных выше условиях. По результатам их анализа с учетом литературной информации температурный интервал для экспериментального исследования процесса активации карбонизата водяным паром определен близким 850 °С.

В разделе 3.4 освещены результаты изучения активации карбонизата водяным паром. Собственно исследования выполнены в области скоростей подъема температуры 10-20 °С/мин., удельных расходов водяного пара 3-7 кг на 1 кг целевого продукта, предельных температур 800-900 °С и времени выдержки материала при этих температурах 30 и 60 мин. Их итогами констатированы рациональные условия реализации этой операции: интенсивность нагревания карбонизата 15 °С/мин., удельный расход водяного пара 3 кг/кг, конечная температура 850 °С и длительность обработки при этой температуре 60 мин. Технические характеристики активного угля, полученного в этих условиях, представлены в табл. 3.

Таблица 3

Технические характеристики активного угля

Показатель и его размерность	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	J_2 , %	МГ, м ² /г	Выход от сырьё, %
Значение показателя	0,38	0,365	0,14	0,315	62,05	280,7	15,30

Насыпная плотность полученного продукта составляет 0,41 г/см³, прочность при истирании равна 98,00 %. В этом же разделе приведен примерный материальный баланс процесса активации.

В разделе 3.5 охарактеризованы результаты термографических исследований образца активного угля, полученного в указанных выше условиях. Здесь подчеркнута, что значительная разница в фиксированных особенностях кривых ТГ, ДТГ и ДТА термограмм активного угля (как и таковых СКО и карбонизата СКО), полученных в защитной и окислительной атмосферах, позволяет констатировать существенную разницу в механизмах термического и термоокислительного разложения этих материалов.

В целом же термографические картины активного угля весьма близки таковым карбонизата, а в отношении тепловых эффектов схожи и с сырьем (СКО), что указывает на отмеченную в научно-технической литературе определяющую роль последнего в проявлениях, фиксированных названными термограммами.

В главе 4, включающей 3 раздела, представлены результаты исследования ряда характеристик и свойств целевых и побочных продуктов стадий пиролиза и активации.

В разделе 4.1 охарактеризованы элементный состав полученных в работе карбонизата и активного угля (табл. 4), показатели их пористой структуры и зольности, способности активного угля к ионному обмену.

Таблица 4

Элементный состав карбонизата и активного угля

Элемент	C	O	H	Si	Na	K	Mg
Содержание, %, в: карбонизате	94,155	4,145	1,077	0,455	0,099	–	0,069
активном угле	95,227	2,893	1,009	–	0,104	0,767	–

Исследование изменения пористой структуры при получении активного угля из СКО на основании экспериментальных данных, полученных при низкотемпературной адсорбции азота (рис. 4), позволило

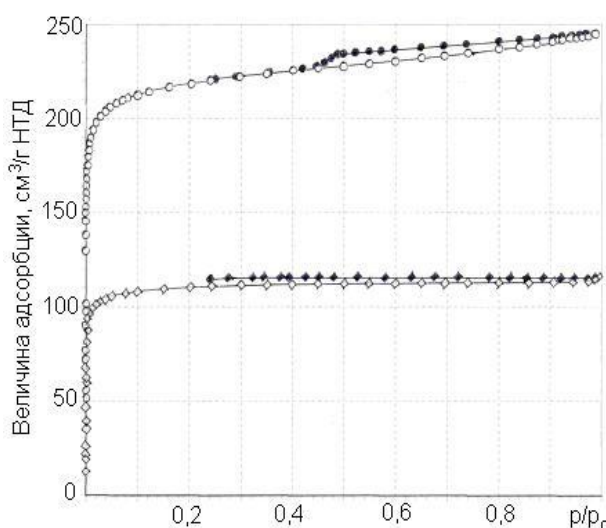


Рис. 4. Равновесие адсорбции азота при 77 К:

(◇) – КСКО адсорбция, (◆) – КСКО десорбция; (○) – АУ адсорбция, (●) – АУ десорбция

констатировать ряд характерных различий между изотермами адсорбции-десорбции для угля (АУ) и карбонизата (КСКО). Практическое отсутствие петли гистерезиса в случае карбонизата и

продолжительное время установления адсорбционного равновесия легли в основу предложенной гипотезы о наличии наряду с адсорбционным хемосорбционного канала фиксации молекул азота, обладающих квадрупольным моментом, кислотными центрами карбонизата, экранируемыми в процессе активации продуктами термической деструкции угольной основы.

Кривые распределения пор по размерам (рис. 5 и 6), характеризующие состояние первичной и вторичной супрамолекулярной структуры обоих объектов, наглядно свидетельствуют о ее эволюции при переходе от карбонизата СКО к активному углю.

В координатах уравнения Дубинина-Радускевича (Д/Р) изотерма для КСКО имеет явно выраженный нелинейный характер. При этом первая производная функциональной зависимости величины адсорбции от давления

адсорбата систематически уменьшается с ростом p/p_0 и только на завершающем участке расчетного интервала модели Д/Р, составляющего 0,0001-0,05 p/p_0 , становится постоянной. Очевидно в этой связи, что использование модели Д/Р некорректно для сопоставления параметров пористой структуры обоих объектов.

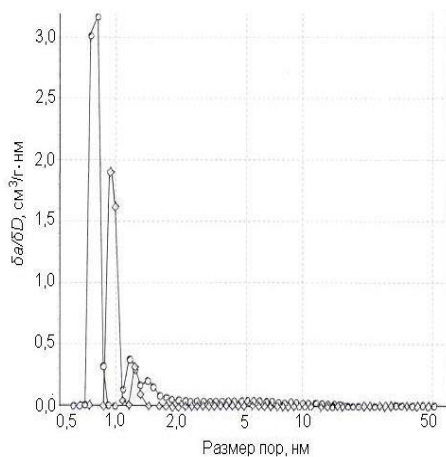


Рис. 5. Распределение пор КСКО по размерам

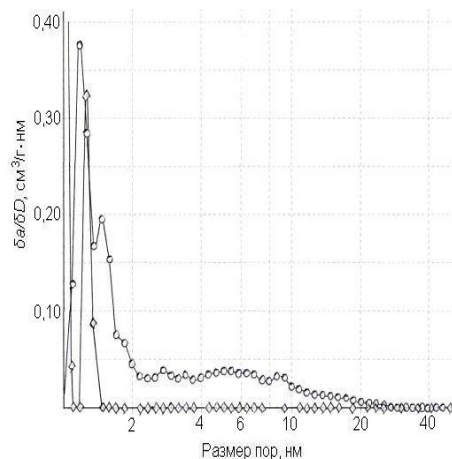


Рис. 6. Распределение пор АУ по размерам

Наряду с этим обе изотермы (как для КСКО, так и для АУ) линеаризуются в координатах уравнения Дубинина-Астахова (Д/А), то есть экспериментальные данные удовлетворительно описываются в рамках этой модели. Результаты выполненных расчетов представлены в табл. 5.

Таблица 5

Характеристика пористой структуры КСКО и АУ

Образец (расчетная модель)	Объем пор (по N ₂), см ³ /г			E _a , кДж/моль	W _S , см ³ /г (по C ₆ H ₆)
	W	V _{ми}	V _{ме}		
АУ (Д/Р)	0,380	0,332	0,048	26,5	0,304
АУ (Д/А)		0,342	0,038	27,7	
Карбонизат (Д/Р)	0,183	—	—	—	0,157
Карбонизат (Д/А)		0,158	0,025	17,4	

Показатель рН водной вытяжки активного угля близок 10. При содержании золы 3,84 % величина его выщелачивания в дистиллированной воде составляет около 1,87 %, доля же минеральной компоненты (в виде оксидов) в сухом остатке, полученном выпариванием сепарированной от зерен угля жидкости с последующей сушкой сконцентрированного раствора до постоянной массы, близка 18,2 %.

Обработкой навесок активного угля массой 1 г 100 см³ 0,1 N водных растворов NaOH и HCl до состояния равновесия с последующим обратным титрованием не вступивших во взаимодействие реагентов констатировано

практическое отсутствие у него поверхностных функциональных групп, ответственных за ионообменные свойства этого адсорбента.

В разделе 4.2 охарактеризованы сопоставительные эксплуатационные свойства полученных из СКО активных углей в решении ряда прикладных задач и вопросы их циклического использования при газоочистке.

Кинетические кривые очистки стока с территории коксохимического производства ОАО «Москокс» (с содержанием ОУ 75 мг/л) активным углем БАУ и активным углем, полученным из СКО (рис. 7), указывают на очевидное преимущество использования последнего из них в данном процессе.

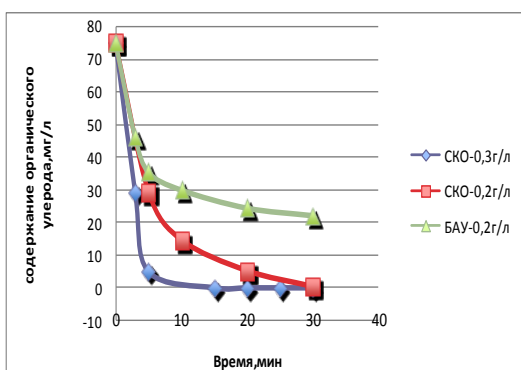


Рис. 7. Кинетика очистки стока активными углями БАУ и СКО: фракция 0,5-1 мм, $Re_M \sim 2500$, температура 20 °С

Результаты сопоставительного изучения кинетики и равновесия адсорбции паров бутанола из его ПВС названными активными углями при комнатной температуре выражают данные рис. 8 и 9.

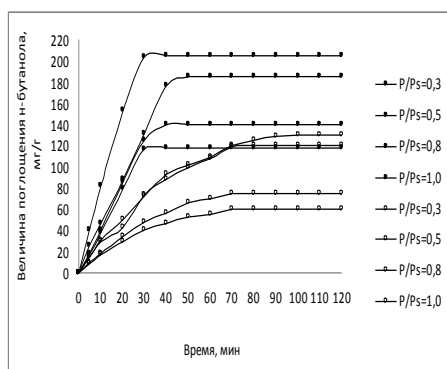


Рис. 8. Кинетика адсорбции при 20 °С паров бутанола из его ПВС активными углями СКО (■) и БАУ (○): линейная скорость ПВС 20 м/мин.

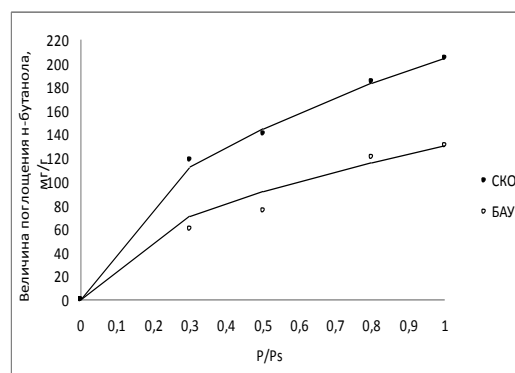


Рис. 9. Изотермы адсорбции при 20 °С паров бутанола на активных углях СКО и БАУ

Как очевидно из данных рис. 8 и 9, активный уголь на базе СКО и в решении задач рекуперации летучих растворителей демонстрирует свое очевидное превосходство.

Выполненными исследованиями установлено, что активные угли, полученные из использованного в работе сырья в отличных от охарактеризованных выше условиях реализации стадий пиролиза и активации, эффективны в решении задач глубокого извлечения из воды тригалометанов, о чем свидетельствуют данные табл. 6.

Таблица 6

Показатели эффективности извлечения хлороформа и хлорфенолов из их индивидуальных водных растворов концентрацией 5 мг/л*

Целевой компонент	Показатели извлечения активным углем, полученным:			
	из скорлупы кокосовых орехов		согласно патенту № 2222493	
	Остаточное содержание, мг/л	Степень извлечения, %	Остаточное содержание, мг/л	Степень извлечения, %
Хлороформ	0,02-0,04	99,6-99,2	0,10	98,0
Хлорфенолы	0,08-0,12	98,4-97,6	0,22	95,6

* доза адсорбентов фракции 1-3 мм 5 г/л; контакт фаз при 20 °С в течение 30 минут при периодическом интенсивном встряхивании с последующим разделением на фильтре Шотта.

Охарактеризованные в табл. 6 показатели свидетельствуют, что по величинам остаточных концентраций полученные из СКО активные угли в среднем в 3,3 раза в случае хлороформа и в 2,2 раза в случае хлорфенолов эффективнее, чем активный уголь, изготавливаемый в соответствии с патентом РФ № 2222493, что явилось основанием для оформления заявки на предполагаемое изобретение. По этой причине условия проведения стадий пиролиза и активации не включены в текст настоящего автореферата.

Способность полученного из СКО активного угля к регенерации и циклическому использованию оценена в настоящей работе на примере его насыщения парами бензола эксикаторным методом при комнатной температуре и десорбции поглощенного растворителя острым паром в реакторе, нагретом до ~150 °С. Результаты изучения демонстрирует гистограмма рис. 10.

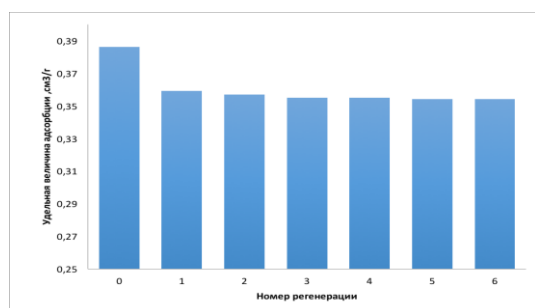


Рис. 10. Зависимость удельной величины адсорбции C_6H_6 от числа операций регенерации

Как следует из данных этого рисунка, испытываемый уголь работает стабильно после примерно

7 %-ной потери активности в первых двух циклах адсорбции и регенерации.

В разделе 4.3 охарактеризованы побочные продукты стадий пиролиза и активации. Высокий выход пиролитического конденсата (~52,4 %) обуславливает необходимость изучения его состава с целью обоснования возможных направлений использования. В табл. 7 представлены результаты перегонки конденсата. Они свидетельствуют, что > 35 % в конденсате составляет вода, объем летучей до 150 °С органики превышает 21 %, а выход жижки, содержащей по литературным данным CH_3OH , CH_3COOH , различные растворители и некоторые другие вещества, превышает 57 %.

Таблица 7

Характеристика погонов конденсата

Интервал выкипания фракции, °С	Показатель				
	Выход, мл	Цвет погона	рН	Горю- честь	Примечание
20 – 95	0	–	–	–	–
95 – 101	30,4	желтоватый	3	нет	мутный
101 – 150	18,3	слабо желтый	3	нет	мутный
Остаток	36,2	черно-коричневый	–	да	непрозрачный

Нелетучий остаток может быть использован в качестве топливного компонента, связующего для дорожных покрытий, средства защиты металлов от коррозии и, вероятно, древесины от гниения.

Неконденсируемые газы пиролиза СКО горючи и могут быть использованы в качестве топлива. Выполненные газохроматографические оценки свидетельствуют, что содержание в них H_2 (до 0,8 %) и CH_4 (до 63,5 %) переменено во времени.

Паровой конденсат операции активации – прозрачная бесцветная жидкость ($d=1 \text{ г/см}^3$, рН ~6,5) с показателем общего углерода около 45, то есть является обычной водой. При переработке 200 т СКО в год его выход близок 62 т, что позволяет компенсировать более 2/3 годовой потребности в воде обслуживающего эту операцию парогенератора.

Объем неконденсируемых газов активации при переработке 200 т в год СКО близок 60650 м^3 . Газохроматографические анализы их проб указывают на наличие в них 20,2-23,8 % H_2 по объему. Грубые оценки указывают, что затраты на охлаждение этих газов с целью обеспечения возможности их транспортирования на сжигание в топке установки примерно в 15 раз превосходят положительный эффект, обеспечиваемый их сжиганием, что делает нерациональным такое направление их использования.

Глава 5, представленная тремя разделами, освещает вопросы практической реализации предлагаемой технологии и ее технико-экономического обоснования.

В разделе 5.1 представлена принципиальная аппаратурно-технологическая схема переработки СКО на активные угли (рис. 11).

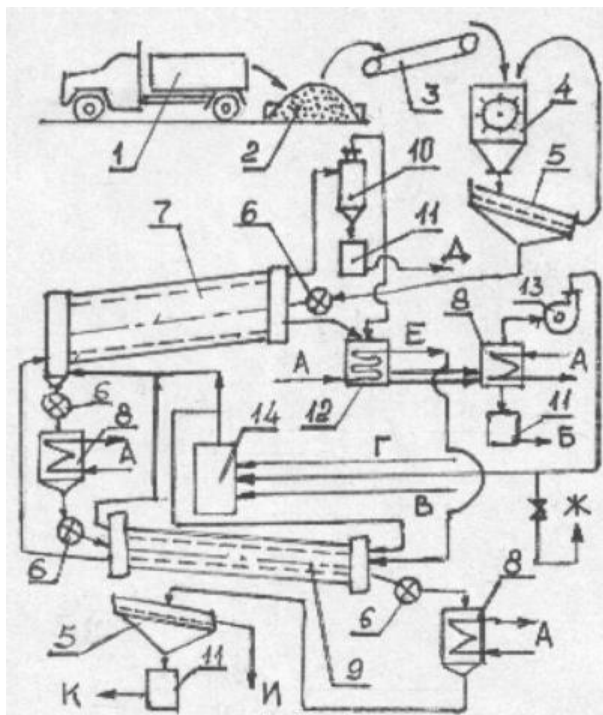


Рис. 5.1. Принципиальная аппаратурно-технологическая схема переработки скорлупы кокосовых орехов на активные угли:

1 – доставка сырья; 2 – бункер; 3 – транспортер; 4 – дробилка молотковая; 5 – грохот ситовой; 6 – затвор-дозатор секторный; 7 – печь пиролиза; 8 – охладитель; 9 – печь активации; 10 – циклон; 11 – емкость накопительная; 12 – парогенератор; 13 – дымосос; 14 – топка; потоки: А – вода; Б – конденсат; В – воздух; Г – мазут; Д – зола + сажа; Е – пар; Ж – дымовые газы в выхлопную трубу; И – готовый продукт на затаривание; К – пыль активного угля на упаковку

В разделе 5.2 изложено описание существа предлагаемой технологии, а в разделе 5.3 освещены

предпосылки организации производства и итоги его технико-экономической оценки (табл. 8).

Таблица 8

**Некоторые технико-экономические показатели производства
30 т/год активного угля из СКО**

Наименование показателя	Един. Измерения	Норма расхода на 1 т продукта	Всего за год	Цена за единицу, руб.	Общая стоимость, руб.
1	2	3	4	5	6
Сырье (СКО)	т	6,(6)	200	1950	390000
Топливо (карбонизат СКО)	т	3,867	116	6500	754000
Электроэнергия	кВт-ч	3420,4	102612	5,7	584888,4
Капитальные затраты	руб.				9734534,2
Годовой фонд заработной платы	руб.				1146000
Амортизационные отчисления	руб.				821594,69
Содержание и эксплуатация оборудования	руб.				1540706,52
Себестоимость производства	руб.			147186,48	4415594,4
Приведенные затраты	руб.			100029,55	
Оптовая цена	руб.			210000	
Экономический эффект	руб.				3299113,5

Выводы

1. Показана принципиальная возможность переработки крупнотоннажных отходов сельскохозяйственного и пищевого производств республики Союз Мьянма в виде скорлупы орехов кокосовой пальмы на активные угли различного качества методом парогазовой активации.
2. Выполнен обзор доступной научно технической информации по проблеме производства активных углей из плотного древесного сырья, на основании которого сделано заключение о перспективности организации и выполнения исследований, ориентированных на обоснование оценки целесообразности переработки названных отходов с указанной целью методом парогазовой активации.
3. С привлечением методов термографии, молекулярных щупов, весового и химического анализа выявлены закономерности влияния на выход, пористую структуру и сорбционную способность целевых продуктов ключевых параметров стадий пиролиза сырья и активации карбонизатов водяным паром, на основании которых обоснованы рациональные условия реализации этих стадий, обеспечивающие удовлетворительное сочетание выхода и поглотительных свойств целевых продуктов.
4. Оценены показатели влагосодержания, состава, плотности и прочности при истирании сырья и целевых продуктов его термической переработки наряду с величинами выхода и ряда технических характеристик целевых и побочных продуктов стадий пиролиза и активации; предложены возможные направления использования последних; сведены материальные балансы обеих стадий.
5. Изучена пористая структура полученных карбонизатов и активных углей. По данным низкотемпературной адсорбции ими азота прослежен характер эволюции пористости при переходе от карбонизата к активному углю; для карбонизата констатированы длительное время установления адсорбционного равновесия и практическое отсутствие петли гистерезиса. На этом основании предложена гипотеза о наличии наряду с адсорбционным хемосорбционным каналом связывания молекул азота, обладающих квадрупольным моментом, кислотными центрами карбонизата, экранируемыми в процессе активации продуктами термической деструкции угольной основы.
6. Установлено наличие резервов характеризуемой технологии, обеспечивающих изменение наряду с другими поглотительных свойств ее целевых продуктов за счет вариации ключевых параметров стадий пиролиза и активации. Показана, в частности, возможность глубокого извлечения из воды полученными активными углями тригалометанов.
7. С использованием активного угля на древесной основе марки БАУ выполнены сопоставительные исследования процессов очистки воздуха от паров летучих органических растворителей (на примере *n*-бутанола) и сточных вод (на примере стоков с территории коксохимического производства ОАО «Москокс»), результаты которых свидетельствуют о

высокой эффективности извлечения органических загрязняющих веществ из газовых и жидких сред полученными адсорбентами.

8. На примере поглощения паров бензола эксикаторным способом (при $p/p_s=1$ и температуре 20 °С) выполнено исследование процессов циклического использования полученного активного угля с регенерацией насыщенного поглотителя в течение 1 часа водяным паром в реакторе, нагретом до 150 °С. Показано, что в первые два цикла «адсорбция-регенерация» величина поглощения сокращается примерно на 7 %, после чего адсорбент функционирует практически стабильно.
9. Применительно к периодическому производству из указанных отходов 30 тонн в год активного угля согласно разработанной технологии выполнено её ориентировочное технико-экономическое обоснование, свидетельствующее о его экономической целесообразности.

Публикации, содержащие результаты работы

1. Со Вин Мьинг, Си Тху Аунг, Клушин В.Н. Термографическое исследование отходов возделывания кокоса и риса в республике Мьянма // Сборник научных трудов «Успехи в химии и химической технологии», М: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2013, том XXVII, № 9, с. 26-30.
2. Со Вин Мьинг, Си Тху Аунг, Клушин В.Н. К оценке рациональных условий переработки на углеродные адсорбенты шелухи риса и скорлупы кокосовых орехов республики Мьянма // Сборник научных трудов «Успехи в химии и химической технологии», М: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2014, том XXVIII, № 5, с. 8-10.
3. Клушин В.Н., Зубахин Н.П., Старостин К.Г., Текуева К.М., Нистратов А.В., Со Вин Мьинг, Си Тху Аунг. Перспективные решения в области переработки каменноугольного сырья и производственных отходов на активные угли // Сборник материалов X Международной научно-практической конференции «Рециклинг, переработка отходов и чистые технологии», М.: ФГУП «Институт «Гинцветмет», 30.10.2014, с. 26-30.
4. Со Вин Мьинг, Си Тху Аунг, Клушин В.Н. Растительные отходы республики Союз Мьянма как сырье для получения наноструктурированных адсорбентов // Труды всероссийской молодежной конференции «Химическая технология функциональных наноматериалов», М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2015, том 29, № 9, с. 187-189.
5. Со Вин Мьинг, Си Тху Аунг, Клушин В.Н. Технические характеристики углеродных адсорбентов, получаемых переработкой методом парогазовой активации шелухи риса и скорлупы кокосовых орехов республики Мьянма // Сборник научных трудов «Успехи в химии и химической технологии», М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2015, том XXIX, № 8, с. 77-78.
6. Клушин В.Н., Нистратов А.В., Со Вин Мьинг, Си Тху Аунг Оценка качества отходов переработки риса и кокосовых орехов в республике

- Мьянма как сырьё для производства активных углей // Химическая промышленность сегодня, 2016, № 2, с. 20-25.
7. Со Вин Мьинт. Эволюция пористой структуры карбонизата кокосового ореха при активации // Адсорбционные и хроматографические процессы, 2016, т. 16, № 5, с. 280-284.
 8. Клушин В.Н., Со Вин Мьинт, Мухин В.М., Си Тху Аунг, Нистратов А.В. Способ получения дробленого активного угля. Решение Роспатента № 2015149672/05(076390) от 01.11.2016 о выдаче патента на изобретение по заявке 20151409672 от 19.11.2015.
 9. Со Вин Мьинт, Си Тху Аунг, Нистратов А.В., Клушин В.Н. Оценка структуры пор карбонизованных остатков пиролиза растительных отходов и продуктов их активации водяным паром // Сборник научных трудов «Успехи в химии и химической технологии», М: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2016, т. XXX, № 9, с. 69-71.

Работа снабжена двумя приложениями.

Приложение 1. Данные аналитической оценки условий получения из СКО углеродных адсорбентов, способных к извлечению из воды тригалометанов.

Приложение 2. Материалы технико-экономического обоснования к реализации периодических процессов пиролиза СКО и активации карбонизата СКО водяным паром.

Заказ XXX

Объем 1,0 п.л.

Тираж 100 экз.

Издательский центр