



На правах рукописи

Зенькова Елена Васильевна

**ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
РЕЦИКЛИНГА ОТХОДОВ МЕБЕЛИ
В АКТИВНЫЕ УГЛИ**

по специальности 05.17.07 – Химическая технология топлива
и высокоэнергетических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2018 год

Работа выполнена в Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева на кафедре промышленной экологии

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Клушин Виталий Николаевич,
профессор кафедры промышленной экологии
РХТУ им. Д.И. Менделеева

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Глушанкова Ирина Самуиловна,
профессор кафедры охраны окружающей среды
Пермского национального исследовательского политехни-
ческого университета (ПНИПУ)
доктор биологических наук, доцент
Пьянова Лидия Георгиевна,
заведующая лабораторией синтеза функциональных угле-
родных материалов Института проблем переработки угле-
водородов Сибирского отделения Российской академии на-
ук (ИППУ СО РАН)

Ведущая организация: Санкт-Петербургский государственный технологический
институт (технический университет)

Защита диссертации состоится 14 мая 2019 г. в 10.00 часов на заседании диссертаци-
онного совета Д 212.204.08, при РХТУ им. Д.И. Менделеева (125047, г. Москва, Миус-
ская пл., д. 9) в аудитории 443 (конференц-зал).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре Рос-
сийского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева, а также на
официальном сайте РХТУ им. Д.И. Менделеева <http://diss.muctr.ru/author/281/>

Автореферат диссертации разослан _____ 2019 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д212.204.08



Вержичинская С.В.

Общая характеристика работы

Актуальность работы

Значительная доля твердых коммунальных отходов/твердых бытовых отходов (ТКО/ТБО) представлена практически не находящей полезного использования вышедшей из эксплуатации бытовой и офисной мебелью на древесной основе, а также фрагментами различной формы ее древесно-стружечных плит (ДСП) и пенополиуретана (ППУ). Анализ научно-технической информации указывает на возможную перспективность вовлечения таких отходов в материальное производство путем их переработки на ценные продукты в виде конкурентоспособных на современном рынке активных углей. Потребность России в углеродных адсорбентах неуклонно возрастает, что обуславливает актуальность исследований данного направления, обещающих рациональное решение триединой задачи утилизации названных компонентов ТКО/ТБО, расширения номенклатуры адсорбентов отечественного производства и эффективного решения задач обезвреживания производственных сбросов и выбросов с их использованием.

Цель исследования. Цель исследования заключается в научном обосновании и разработке технологии активных углей на базе фрагментов утильной мебели в виде ДСП и ППУ с использованием серной кислоты, пиролиза и активации его науглероженного продукта водяным паром.

Состояние освоенности предмета исследования. Основным направлением исследования указанной возможности представляется привлечение технологии парогазовой активации, наиболее широко используемой при переработке на активные угли растительного (и, в частности, древесного) сырья и базируемой на его пиролизе и последующей активации получаемого целевого продукта водяным паром.

Наличие в отслужившей свой срок мягкой мебели ППУ –реактопласта, практически не образующего при термической деструкции сколько-либо значимого углеродного остатка, предопределяет целесообразность его растворения в серной кислоте и последующей совместной переработки результирующего его щелока с порошком (мукой), получаемым измельчением древесностружечных плит (ДСП) или их фрагментов. В пользу такой целесообразности свидетельствуют результаты переработки методом парогазовой активации смесей аналогичного щелока с тонкодисперсным торфом, свидетельствующие о возможности получения высококачественных в плане

адсорбционной способности и прочности на истирание гранулированных активных углей. В целом же публикации данного направления весьма малочисленны в доступной научно-технической информации. Наличие в фрагментах ДСП связующих и облагораживающих терморезистивных смол должно, как представляется, благоприятствовать повышению качества получаемых целевых продуктов.

Задачи исследования:

1. Оптимизация приема приготовления щелока на основе ППУ и концентрированной серной кислоты, состава сырьевых композиций (паст) на базе муки ДСП и щелока, условий их формования.
2. Определение параметров термической деструкции сырья, целевых полупродуктов и получаемых активных углей.
3. Оценка влияния основных параметров процессов гранулирования паст, науглерожженных продуктов их пиролиза и активации последних на их выход и основные технические характеристики.
4. Исследование побочных продуктов изученных переделов, их выхода, состава и свойств.
5. Сопоставительная оценка принципиальной возможности применения разработанных адсорбентов в решении вопросов доочистки сточных вод и газовых выбросов.
6. Разработка основ аппаратурно-технологической схемы производства активных углей на древесно-полиуретановой базе (ДПУ) и ее технико-экономического обоснования.

Научная новизна. В работе впервые:

- определены закономерности и условия приготовления щелока на базе ППУ и серной кислоты;
- изучены реологические свойства сырьевой композиции на базе муки ДСП и щелока;
- выявлены закономерности влияния факторов приготовления сырьевой композиции на выход, технические характеристики и поглотительные свойства целевых продуктов термических переделов и управления этими процессами;
- установлен характер изменения пористой структуры угля ДПУ в зависимости от величины обгара при активации;

- определены кинетические закономерности процессов рекуперации паров летучих растворителей и извлечения органических примесей из сточных вод АО «Москокс» и ООО «ПК Киндекор» полученным активным углем.

Практическая значимость исследования заключается в том, что впервые:

- показана принципиальная возможность использования компонентов ТКО/ТБО в виде утильной деревянной мягкой мебели и ее фрагментов в качестве сырья для получения конкурентоспособных активных углей;
- разработаны основы технологии получения активных углей на базе названных отходов;
- выявлены оптимальные условия получения полиуретан-серноокислотного щелока, подготовки сырьевой композиции к формованию, пиролиза сырцовых гранул и активации его карбонизатов водяным паром;
- определены значения выхода, свойства и технических показателей побочных продуктов термических стадий предложенной технологии, обсуждены возможные направления их использования;
- сопоставительными исследованиями установлена конкурентоспособность полученного угля ДПУ в решении задач очистки от органических примесей сбросов и выбросов ряда производств;
- обоснована возможность цикличной эксплуатации углей ДПУ в рекуперационных установках с регенерацией;
- констатирована возможность глубокого извлечения из воды активным углем ДПУ симазина;
- выполнено ориентировочное технико-экономическое обоснование, свидетельствующее о целесообразности организации производства 500 т в год углей ДПУ.

Положения, выносимые на защиту:

- условия приготовления щелока на основе ППУ и серной кислоты;
- базовый состав и реологические свойства сырьевой композиции для получения активных углей на основе использованных отходов;
- результаты термографических исследований образцов сырья (ДСП и ППУ) и полученных из формованных сырьевых композиций карбонизата и активного угля;

- закономерности изменения выходов и ансамбля технических характеристик целевых и побочных продуктов пиролиза сырьевых композиций оптимального состава и активации водяным паром получаемых карбонизатов под влиянием вариации управляющих факторов обеих термических стадий наряду с оптимальными условиями их реализации;
- значения выхода и показателей целевых продуктов ключевых технологических переделов, реализованных в оптимальных условиях;
- итоги исследования побочных продуктов процесса пиролитической обработки сырьевой композиции оптимального состава, проведенного в рациональных условиях, наряду с оценками направлений их использования и обезвреживания;
- способ получения активного угля, обеспечивающего глубокое извлечение сиазина из его водных растворов;
- итоги сопоставительной оценки принципиальной возможности применения разработанных адсорбентов в решении вопросов доочистки сточных вод и газовых выбросов от органических загрязнителей;
- принципы компоновки аппаратурно-технологической схемы производства активных углей из использованных в работе компонентов ТБО и серной кислоты;
- материалы ориентировочной технико-экономической оценки гипотетического производства активных углей в соответствии с разработанной технологией.

Апробация. Основные результаты работы представлены и обсуждены на XVI международной экологической студенческой конференции «Экология России и сопредельных территорий» (Новосибирск, 2011); Международных конгрессах молодых учёных по химии и химической технологии МКХТ-2011, МКХТ-2012, МКХТ-2013, МКХТ-2016 (М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева); международной научно-практической конференции «Современные направления теоретических и прикладных исследований» (Одесса, 2012); Всероссийских молодежных конференциях «Химическая технология функциональных наноматериалов» (М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2015 и 2017); XIX Международная научно-практическая конференция имени профессора Л.П. Кулёва «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск: Томский политехнический университет, 2018).

Публикации. По материалам диссертации получен патент РФ на изобретение, опубликовано 11 подготовленных в соавторстве статей и тезисов докладов, в т.ч. 2 статьи в журналах перечня ВАК.

Структура диссертации. Диссертация изложена на 197 с., состоит из введения, 4 глав, выводов и списка литературы из 187 позиций, содержит 47 рисунков и 49 таблиц; включает 3 приложения на 19 с.

Основное содержание работы.

Во введении дана краткая характеристика диссертационной работы, указаны ее актуальность, научная новизна и практическая значимость, сформулированы цель и задачи исследования.

В главе 1 приведен обзор научно-технической литературы, освещающий современное состояние проблемы утилизации вышедшей из употребления деревянной бытовой и офисной мебели. Рассмотрена специфика производства активных углей на древесной основе, изучено состояние и возможные направления использования отходов пенополиуретанов (ППУ), а также закономерности их термической деструкции. Подчеркнута роль отходов синтетических полимеров, как сырья для производства активных углей. Обзор завершен выводами и формулировкой задач исследования.

Глава 2 представляет собой методический раздел, в котором представлены экспериментальные установки, приемы их эксплуатации и аналитические методики. Охарактеризованы объекты исследования. Представлен, в частности, выраженный в масс.% усредненный элементный состав по данным анализа 10-ти образцов, отобранных на различных свалках в разное время года неклассифицированной муки ДСП (С – 49,53, N – 4,78, O – 39,52, H – 6,17) и ППУ (С – 57,63, N – 10,13, O – 24,74, H – 7,50).

В главе 3 исследованы и проанализированы ключевые факторы влияния на процесс получения гранулированных активных углей ДПУ (Древесина-ПолиУретан), получаемых из муки отходов ДСП и щелока, приготавливаемого растворением в серной кислоте ППУ.

В разделе 3.1 охарактеризованы результаты термографических исследований в атмосфере азота сырьевых материалов и продуктов их первичной переработки (рис.1,

2). На их основании с привлечением литературных сведений определена область температур целесообразного воздействия на сырьевые композиции при их пиролизе. Представлены и обсуждены термограммы карбонизата и активного угля, полученных в рациональных условиях (рис. 3).

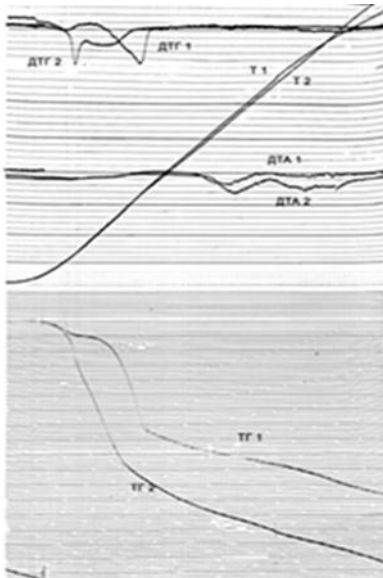


Рис. 1. Термограммы порошка ДСП (1) и сырьевой композиции на его основе (2).

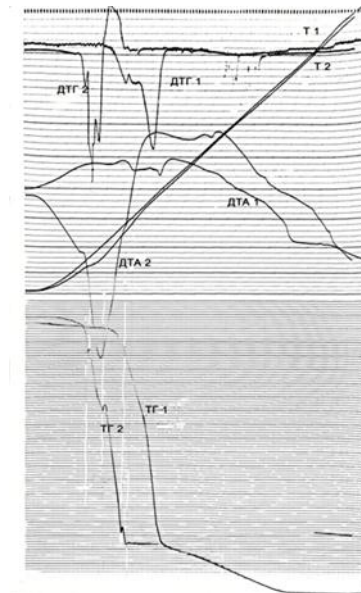


Рис. 2. Термограммы ППУ (1) и полученного на его основе сернокислотного щелока (2).

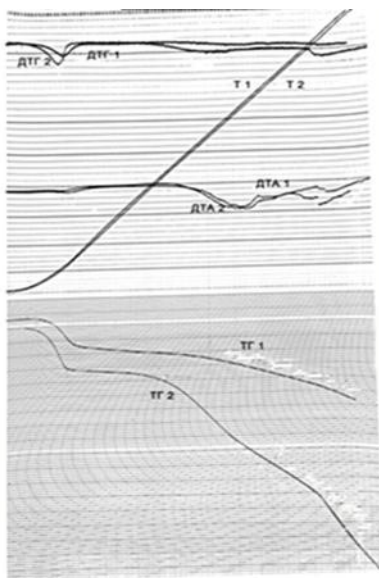


Рис. 3. Термограммы карбонизата (1) и полученного из него активного угля (2).

Подчеркнуто, что картины термического воздействия на карбонизат и активный уголь подобны и весьма схожи с таковой сырья (ДСП), что указывает на определяющую роль последнего в проявлениях, фиксированных этими термограммами.

В разделе 3.2 описаны условия приготовления щелока и сырьевых композиций наряду с закономерностями их формирования. Выполненными исследованиями обосновано

ван оптимальный для экструзионного формования состав сырьевой композиции (пасты), полученной смешиванием названных компонентов. Совокупность оцененных свойств позволяет отнести образец пасты ко второму структурно-механическому типу (табл. 1), удовлетворяющему требованиям экструзионного формования. Исходя из целесообразности обеспечения высокого выхода целевого продукта и удовлетворительного качества его пористой структуры следует констатировать оптимальной сырьевую пасту состава –

$$(m_{\text{ПШУ}}:m_{\text{H}_2\text{SO}_4}):m_{\text{ДСП}} = (1:1,6):0,7.$$

Таблица 1. Приведённые деформации и структурно-механический тип образцов пасты различной длительности вылеживания

$\varepsilon'_{\text{уп}}$	$\varepsilon'_{\text{эл}}$	$\varepsilon'_{\text{пл}}$	$\varepsilon_{\text{уп}}$	$\varepsilon_{\text{эл}}$	$\varepsilon_{\text{пл}}$	Тип пасты
б/р	б/р	б/р	%	%	%	
1,5	6,1	0,7	18	73,5	8,5	2

В этом же разделе представлены результаты изучения пиролиза формованной сырьевой пасты в области конечных температур 500-800 °С при времени изотермической выдержки при этих температурах 10-60 мин. и варьировании скорости нагревания в пределах 5-20 °С/мин. с использованием в составе паст фракций муки ДСП различного размера. На основании сопоставления показателей качества и выхода карбонизатов сформулированы рациональные условия реализации этого процесса: фракция муки ДСП ≤ 500 мкм, интенсивность нагрева 10 °С/мин., конечная температура 700 °С и длительность обработки при этой температуре 30 мин. Технические характеристики карбонизата, полученного в рациональных условиях пиролиза сырьевой композиции : суммарный объем пор $V_{\Sigma} = 0,41$ см³/г, объем пор по воде $V_{\text{S}_{\text{H}_2\text{O}}} = 0,13$ см³/г, объем пор по хлористому углероду $V_{\text{S}_{\text{CCl}_4}} = 0,162$ см³/г, объем пор по бензолу $V_{\text{S}_{\text{C}_6\text{H}_6}} = 0,066$ см³/г, $A_{\text{йод}} = 16,2$ мг/г, $A_{\text{MГ}} = 3,5$ мг/г, прочность по МИС (при истирании) - 89 %, Выход - 36 %.

Карбонизат представляет собой гранулы цилиндрической формы (длиной ~ 1 и диаметром ~0,3 см) с ровной поверхностью темно-серого цвета с металлическим отблеском и насыпной плотностью ~0,52 кг/дм³. Элементный состав карбонизата (С – 69,40, N – 19,88, O – 4,79, H – 1,10, S - 3,87, прочие - 0,96 масс. %). Электронное изображение его поверхности приведено на рис. 4.

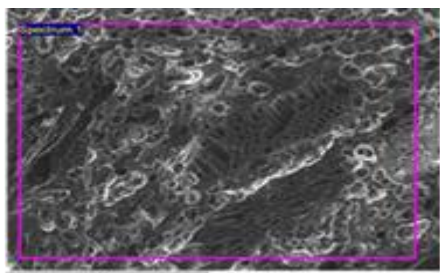


Рис. 4. Микрофотография поверхности карбонизата

Структура образца на рис. 4 целостная, без обломков и расколов. Заметно множество крупных пор с размером до 19 мкм, а также участки скомпонованных пор в виде сот, размером 2 мкм и меньше.

Оценкой побочных продуктов пиролиза выявлено, что неконденсируемые газы (выход 30,6 %) легко воспламеняются при поднесении к их потоку открытого пламени, свидетельствуя о значительном содержании горючих компонентов. Определенные их углеводороды представлены в основном метаном, этаном и этеном, перечисленными в порядке убывания концентрации. Приравнивание теплоты их сгорания к таковой природного газа приводит к величине тепловыделения, превосходящей 21 МДж/м³.

Пиролизный конденсат плотностью 0,82 кг/дм³ (выход 23,5 %) представляет собой мутную, не расслаивающуюся при хранении жидкость светло-коричневого цвета с рН в кислой области, содержащую воду и различные органические, в том числе смолоподобные, вещества.

В составе конденсата присутствуют (в % об.) пиридин (6,397), 2-метилпентандинитрил (12,285), 3-метил-2-пиридинамин (3,021), гексагидро-2Н-азепин-2-он (22,589), м-толуамид (3,435), N-метил-п-толуамид (3,637).

Низшая теплота сгорания органической части конденсата, оцененная по формуле Менделеева составляет 118728,2 кДж/кг, что предполагает возможность его использования в качестве топлива или его компонента, связующего для дорожных покрытий и, вероятно, агента защиты древесины от гниения.

В разделе 3.4 освещены результаты экспериментального изучения активации карбонизата водяным паром. Исследования выполнены при варьировании скорости нагревания в пределах 15-25 °С/мин. с обеспечением конечных температур 750-850 °С и времени изотермической выдержки при этих температурах 10-60 мин при удельных расходах водяного пара 8 г на 1 г целевого продукта. На основании этих результатов обоснованы рациональные условия реализации этой операции, включающие интен-

сивность нагревания 20 °С/мин., конечную температуру процесса 850 °С, время выдерживания материала при этой температуре 60 мин. и удельный расход водяного пара 8 г/г.

Активный уголь ДПУ представлен преимущественно цилиндрическими гранулами черного цвета с гладкой поверхностью длиной 0,5 и диаметром 0,2 см с насыпной плотностью 0,32 кг/дм³, зольностью 10 % и прочностью при истирании около 70 %. Представлены результаты аппаратурной оценки пористой структуры полученных карбонизата и активных углей, иллюстрируемые данными табл. 2 и рис. 5.

Таблица 2. Сравнительная характеристика пористой структуры целевых продуктов

Показатель	Карбонизат	Активный уголь ДПУ с обгаром, %:			
		50	60	70	75
Конечная температура (°С) / время выдержки (мин.)	700/30	750/60	800/60	850/30	850/60
Уд. поверхность по БЭТ, м ² /г	68	810	850	996	1047
Суммарный объем пор, см ³ /г	0,18	0,74	0,80	0,80	0,80
Объем мезопор (по методу ВЈН*), см ³ /г	0,0018	0,18	0,37	0,38	0,20
Объем микропор (по методу Дубинина-Радужкевича), см ³ /г	0,0279	0,33	0,35	0,40	0,46
Объем микропор (по методу Дубинина-Астахова), см ³ /г	0,0303	0,30	0,34	0,38	0,44
W _S ** , см ³ /г (по С ₆ Н ₆)	0,066	0,365	0,407	0,407	0,455
Характеристическая энергия адсорбции E _a , кДж/моль	19,89	19,40	17,20	17,50	20,85
Выход по отношению к сырьевой пасте, %	36,0	17,0	13,6	10,2	9,0

* ВЈН - метод расчета распределения пор по размерам в пористом материале по изотермам низкотемпературной адсорбции или десорбции азота. W_S** - объем сорбирующих пор по бензолу.

Данные рис. 5 указывают, что прогрессирующая активация угля сопряжена с перестройкой его пористой структуры, выражающейся не только в увеличении объема микро- и мезопор, но и одновременно в некотором сокращении объема макропор. Преобладание же сорбирующих пор при этом сохраняется.

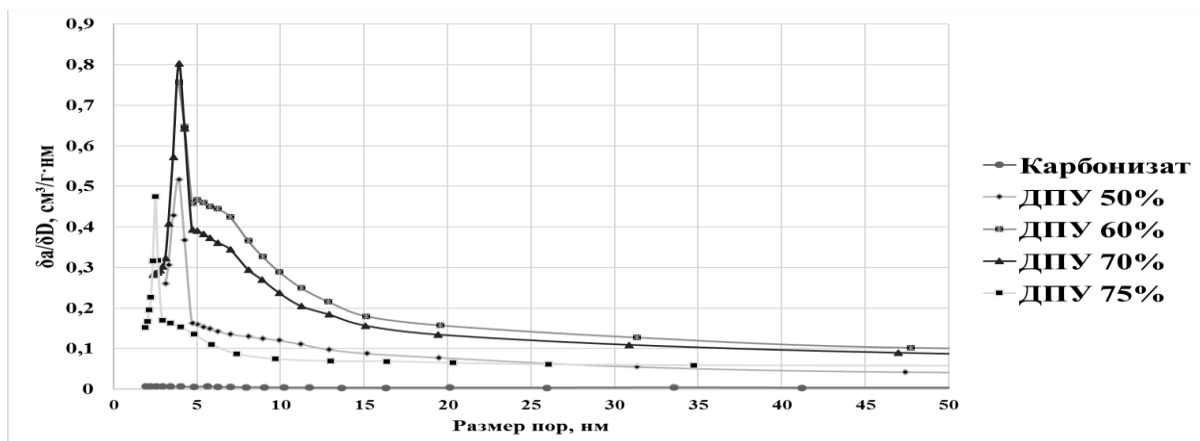


Рис.

5. Дифференциальные кривые распределения мезопор по размерам углей ДПУ с различными обгарами

Равновесие низкотемпературной адсорбции азота (как для карбонизата, так и для активных углей с обгарами 50, 60, 70, 75 %) удовлетворяет моделям Дубинина-Радушкевича и Дубинина-Астахова, причем оцененные по ним параметры близки: величины объема мезопор отличаются на 3-9 %. Элементный состав образца угля ДПУ с обгаром 70% (на поверхности: С – 88,14, N – 1,28, O – 8,17, S - 0,97, прочие - 1,44 масс. %, в объеме: С – 89,47, N – 0,73, O – 8,65, S - 0,97, прочие - 0,18 масс. %); технические характеристики: $V_{\Sigma} = 0,80 \text{ см}^3/\text{г}$, $V_{\text{H}_2\text{O}} = 0,20 \text{ см}^3/\text{г}$, $V_{\text{CCl}_4} = 0,43 \text{ см}^3/\text{г}$, $V_{\text{C}_6\text{H}_6} = 0,46 \text{ см}^3/\text{г}$, $A_{\text{J}_2} = 100,0 \text{ мг/г}$, $A_{\text{Mg}} = 233,2 \text{ мг/г}$, прочность по МИС - 70 %, выход по отношению к сырьевой композиции - 10,2 %.

Приведен материальный баланс процесса активации, охарактеризованы его побочные продукты – конденсат и неконденсирующиеся газы. Конденсат (выход \square 66,0 %) представляет собой прозрачную бесцветную жидкость плотностью 1 кг/дм^3 с рН ~ 7 и показателем общего органического углерода около 53 мг/л , что позволяет констатировать ее принадлежность к обычной воде и потенциальную возможность использования как минимум в качестве технической воды на собственном производстве. Вследствие изучения состава газов активации (выход 26,3 %), сделан вывод, что их следует обезвреживать при избытке воздуха 5 % до CO_2 и H_2O , а тепло образующихся дымовых газов использовать для получения водяного пара на нужды активации.

Охарактеризованы эксплуатационные свойства угля ДПУ в решении прикладных задач. Показатель рН его водной вытяжки 10,0. Массовая доля водорастворимой золы 2,1 %, $\text{pH}_{\text{тнз}} = 7,70$. Уголь ДПУ в большей степени проявляет анионообменные

свойства ($\text{COE}_a=3,4$, $\text{COE}_k= 1,2$ ммоль-экв/г). На его поверхности присутствуют кислородсодержащие группы: фенольные (1,10ммоль-экв/г) и карбоксильные (1,18 ммоль-экв/г).

Результаты сопоставительного изучения эффективности использования углей ДПУ, БАУ-А и АР-В в решении задач рекуперации летучих органических растворителей (ЛОР) из их паровоздушных смесей (ПВС), иллюстрируемые данными рис. 6, 7, отражают очевидные преимущества первого из них.

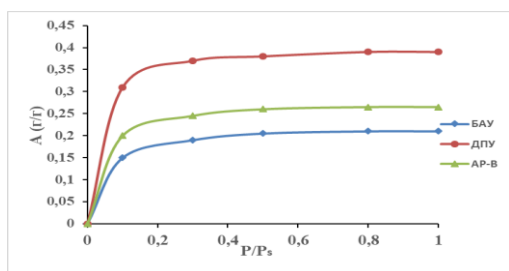


Рис. 6. Равновесие адсорбции паров н-бутанола при 20 °С из его ПВС активными углями ДПУ, БАУ-А и АР-В

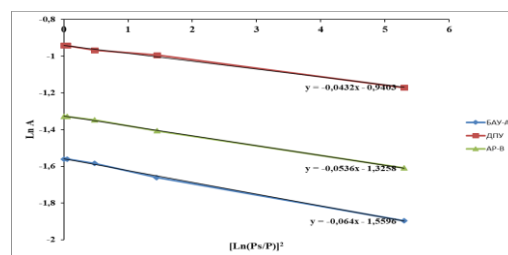
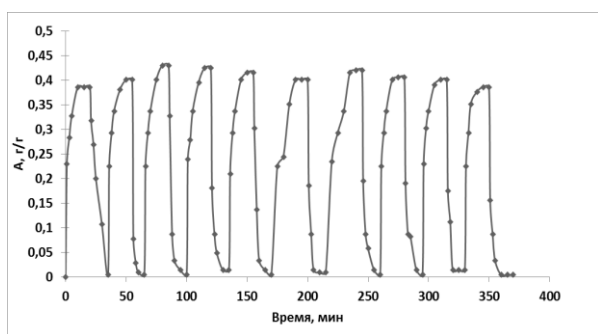


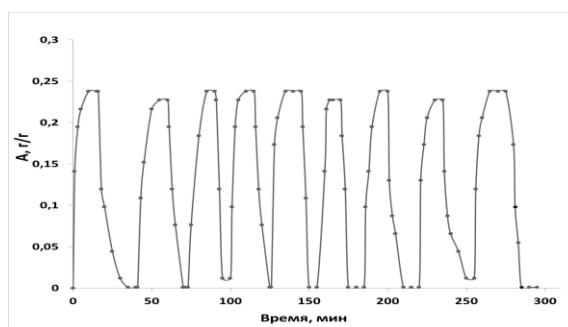
Рис. 7.Изотермы адсорбции бутанола при 20 °С активными углями в координатах линейной формы уравнения Дубинина-Радушкевича

$$\ln A = \ln A_0 - \frac{BT^2}{\beta^2} \left(\ln \frac{P_s}{P} \right)^2$$

Итоги моделирования циклического использования углей ДПУ и БАУ-А в решении задачи рекуперации ЛОР характеризуют данные рис. 8.



а



б

Рис. 8. Кинетика циклического использования углей ДПУ (а) и БАУ-А (б)при извлечении паров бутанола из его ПВС: парциальное давление паров бутанола в паровоздушной смеси $p/p_s=1,0$;удельный расход ПВС 2,1 л/(см²·мин), термическая регенерация при 120°С

Показана рациональность и эффективность использования угля ДПУ в рекуперационных установках с термической регенерацией.

Очевидно и преимущество использования угля ДПУ в очистке стоков с территории коксохимического производства АО «Москокс». Уголь ДПУ в течение 30 мин. сокращает величину общего органического углерода до 1,9 мг/л, а величину ХПК - до 21 мг O₂/л, что обеспечивает возможность достижения необходимой глубины извлечения органических примесей в течении 30 минут контакта фаз (нормативное значение показателя ХПК для воды водоемов рыбохозяйственного назначения регламентировано величиной 30 мг O₂/л). Доза угля ДПУ 2 г/л в виде порошка фракции ≤ 200 мкм очищает такую сточную воду в тех же условиях на 97,4 % в течении 10 мин.

Очистку того же стока в динамических условиях слоями зерен углей одинаковой природы высотой 25 см характеризует рис. 9.

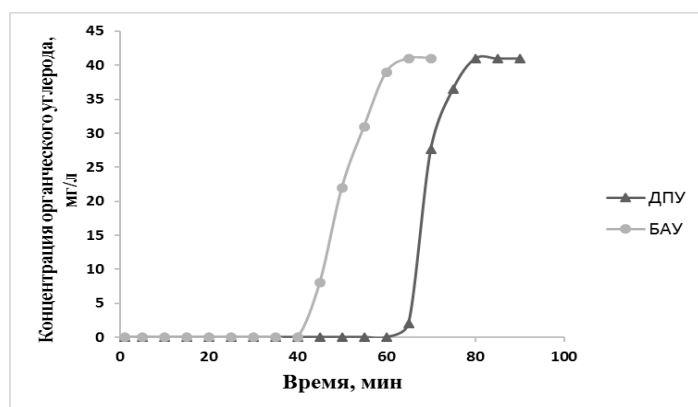


Рис. 9. Выходные кривые динамики сорбции органических примесей из стока АО «Москокс» углями ДПУ и БАУ-А (размер фракции 0,3-1 мм, линейная скорость 11,56 м/час)

Как очевидно, время защитного действия угля ДПУ (65 мин.) превышает таковое угля БАУ (45 мин.). По данным рис. 9 определены (числитель – ДПУ, знаменатель – БАУ-А) величины коэффициентов симметричности выходных кривых (0,40/0,48), работающего слоя (7,94/13,3 см) и степени отработки адсорбционной емкости α (0,87/0,74), свидетельствующие о существенно большей эффективности использования угля ДПУ.

Хорошо зарекомендовал себя уголь ДПУ и при очистке сточной воды, содержащей значительное количество силиконового масла, образующейся при эксплуатации ванн охлаждения и финального формования продукции из вспененного полистирола – погонажных изделий в производстве ООО «ПК Киндекор». Уголь ДПУ дозой 2 г/л обеспечивает очистку сточной воды на 98,6 %, что позволяет ее сброс в городскую канализацию и, возможно, полезное использование на самом предприятии.

Уголь БАУ-А в той же дозе обеспечивает сопоставимую эффективность очистки - 96,8%.

Таким образом, изложенные факты указывают на высокую конкурентоспособность активного угля ДПУ в решении задачи глубокой очистки охарактеризованных выбросов и сбросов. В таблице 2 приведена сравнительная характеристика созданного активного угля ДПУ с коммерчески доступными углями.

Таблица 2. Структурно-механические показатели активных углей

Марка угля	Объем пор, см ³ /г			Зольность, %	Прочность при истирании, %	Удельная поверхность, м ² /г
	V _Σ	V _{микро}	V _{мезо}			
ДПУ	0,80	0,40	0,38	10	65-70	966-1047
БАУ-А	1,71	0,24	0,09	6	60-75	400-500
АР-В	0,55	0,25	0,04	8-10	75	730-800
АГ-3	0,85	0,27	0,12	11,5	75	800-1000

Глава 4 представлена двумя разделами, освещающими вопросы практической реализации предлагаемой технологии и ее технико-экономического обоснования. Представлены принципиальная аппаратурно-технологическая схема производства активных углей ДПУ, спецификация ее основного оборудования и описание существа функционирования. Освещены предпосылки организации производства и итоги его технико-экономической оценки.

Работа снабжена тремя приложениями:

Приложение 1. Планирование и обработка эксперимента по определению выходов продуктов пиролиза

Приложение 2. Материалы технико-экономического обоснования к реализации процесса производства активного угля

Приложение 3. Изотермы адсорбции

Выводы

1. Обоснована принципиальная возможность переработки крупнотоннажных составляющих ТБО в виде вышедшей из употребления мягкой мебели (ДСП, ППУ), с использованием серной кислоты на активные угли различного качества путем пиролиза

приготавливаемой на их основе сырьевой композиции (пасты) и активации его науглероженного продукта водяным паром.

2. Посредством ряда физико-химических методов (термографии, химического и весового анализа, молекулярных щупов) определены закономерности влияния управляющих параметров операций пиролиза сырья и парогазовой активации его целевых продуктов на поглотительные свойства, пористую структуру и выход получаемых материалов.

3. Применительно к сырьевой пасте оптимального состава с привлечением модели Максвелла-Кельвина-Шведова установлены величины ее реологических констант, совокупностью которых она отнесена ко второму структурно-механическому типу с лучшей способностью к формованию.

4. Установлены: оптимальные условия приготовления щелока на базе ППУ и H_2SO_4 [100 °С, ($m_{ППУ}:m_{H_2SO_4}$): (1:1,6), время контакта фаз 40 мин.], оптимальный состав сырьевой композиции, обеспечивающий удобство ее экструзионного формования и должное качество целевых продуктов термической переработки [фракции ≤ 500 мкм муки ДСП, ($m_{ППУ}:m_{H_2SO_4}$): $m_{ДСП} = (1:1,6):0,7$], оптимальные условия операций пиролиза сырья (скорость нагрева 10 °С/мин до 700 °С + изотермическая выдержка в течение 30 мин.) и активации карбонизата (интенсивность нагрева 20 °С/мин до 850 °С, изотермическая выдержка 60 мин., расход пара 8 г на 1 г активного угля).

5. Выполнены оценки технических показателей сырья, целевых продуктов его пиролиза и парогазовой активации полученных карбонизатов с определением выхода и наиболее практически значимых свойств продуктов обеих операций, со сведением их материальных балансов.

6. С привлечением оборудования ЦКП РХТУ им. Менделеева проведена оценка пористой структуры полученных из сырьевых композиций оптимального состава карбонизата и активного угля методом низкотемпературной адсорбции азота. Оценены изменения пористой структуры полученных углеродных материалов в процессах трансформации карбонизата в активные угли различных степеней обгара.

7. С использованием активных углей марок БАУ (на основе древесины березы), а также углей АГ-3 и АР-Б (на каменноугольной основе) с сопоставительной целью исследованы процессы очистки сточных вод полимерного производства

ООО «КИНДЕКОР» и таковых с территории АО «Москокс», а также воздуха от паров ЛОР (с использованием н-бутанола), результаты которых свидетельствуют о высокой эффективности угля ДПУ при извлечении органических загрязняющих веществ из газовых и жидких сред. Установлена высокая величина поглотительной способности активного угля ДПУ при извлечении симазина из его водных растворов (0,02-0,04 мг/г).

8. На примере поглощения углем ДПУ паров н-бутанола из его ПВС с регенерацией насыщенного поглотителя атмосферным воздухом при 120 °С показана возможность его использования в установках с паровой регенерацией рекуперации паров летучих органических растворителей: уголь ДПУ обладает большей адсорбционной ёмкостью в сравнении с углем БАУ-А (в 1,5 раза).

9. Целесообразность производства 500 т/год активных углей ДПУ обоснована выполненными технико-экономическими расчетами.

Публикации, содержащие результаты работы

1. Зенькова Е.В., Клушин В.Н., Рыжкова О.Д. Влияние температуры на качество карбонизатов при переработке фрагментов утильной мебели на углеродные адсорбенты. Материалы XVI международной экологической студенческой конференции «Экология России и сопредельных территорий» // Новосибирский гос. ун-т. Новосибирск, 2011. С. 191-192.
2. Зенькова Е.В., Рыжкова О.Д. Влияние времени выдержки при пиролизе на качество карбонизатов при переработке утильной мебели из ДСП на углеродные адсорбенты // Сборник научных трудов международной научно-практической конференции «Современные направления теоретических и прикладных исследований 2012». Одесса: 2012. Том 9. Выпуск 1. С. 66-67.
3. Зенькова Е.В., Рыжкова О.Д., Клушин В.Н. Влияние длительности пиролиза на технические характеристики карбонизатов сырьевой композиции на базе порошка ДСП и продукта растворения пенополиуретана в серной кислоте // Успехи в химии и химической технологии, М.:РХТУ им. Д.И. Менделеева, Т. 26. 2012. № 10 (139). С. 119-121.

4. Зенькова Е.В., Клушин В.Н., Салюк К.С. Влияния неорганических добавок на свойства активных углей, получаемых на основе раствора пенополиуретана в серной кислоте и муки ДСП // Успехи в химии и химической технологии. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2013. Т. 27. № 8 (148). С. 111-114.
5. Зенькова Е. В., Клушин В.Н., Шабалина А.С. Наноструктурированные адсорбенты на основе отходов ДСП И ППУ // Сборник трудов всероссийской молодёжной конференции «Химическая технология функциональных наноматериалов». М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2015. С. 97-99.
6. Зенькова Е.В., Клушин В.Н. Длительность контакта муки ДСП и сернокислотного раствора пенополиуретана, как средство влияния на свойства гранулированных активных углей // Химическая промышленность сегодня. 2016. Вып.2. С. 26 – 30.
7. Зенькова Е.В., Клушин В.Н., Осипова А.С. Равновесие сорбции н-бутанола из его паровоздушных смесей активными углями различных марок // Успехи в химии и хим. технологии. М.:РХТУ им.Д.И.Менделеева.2016.Т.30.Вып.9.С. 62 – 63.
8. Клушин В.Н., Мухин В.М., Зенькова Е.В. Способ получения активного угля. Патент РФ № 2602264, 10.11.2016, Бюл. № 31.
9. Зенькова Е. В., Клушин В.Н., Шабалина А.С. Новые нанопористые углеродные адсорбенты для очистки сточных вод от органических примесей // Сборник трудов всероссийской молодёжной конференции «Химическая технология функциональных наноматериалов». М.: РХТУ им.Д.И.Менделеева,2017.С. 97-99.
10. Зенькова Е.В., Клушин В.Н., Зубахин Н.П. Эффективность углеадсорбционной очистки стоков с территории коксохимического производства // Сорбционные и хроматографические процессы. 2017. Т. 17. № 3. С. 407-413.
11. Зенькова Е.В., Клушин В.Н., Рыжкова О.С. Активные угли для решения природоохранных задач // XIX Международная научно-практическая конференция имени профессора Л.П. Кулёва «Химия и химическая технология в XXI веке». Томск: Томский политехнический университет, 2018. С. 455.

Заказ XXX _____ Объем 1,0 п.л. _____ Тираж 100 экз.

Издательский центр РХТУ им. Д.И. Менделеева