

На правах рукописи

**Зин Мое**

**ИССЛЕДОВАНИЕ РАЦИОНАЛЬНОСТИ  
И ЭФФЕКТИВНОСТИ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ  
КОНСЕРВИРОВАНИЯ ПЛОДОВ МАНГО  
НА АКТИВНЫЕ УГЛИ**

05.17.07 – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Москва – 2019

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

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор  
**Клушин Виталий Николаевич**,  
профессор кафедры промышленной экологии ФГБОУ ВО «Российский химико-технологического университет имени Д.И. Менделеева»

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор  
**Твардовский Андрей Викторович**,  
ректор федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тверской государственной технической университет»

кандидат технических наук,  
**Спиридонова Елена Анатольевна**,  
заместитель заведующего кафедры химической технологии материалов и изделия сорбционной техники федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)»

Ведущая организация: Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН (ФГБНУ)

Защита состоится 11 июня 2019 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 (ауд. 443).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева, а также на официальном сайте РХТУ им. Менделеева <https://diss.muctr.ru/author/1088/>

Автореферат диссертации разослан « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2019 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
Д 212.204.08



С.В. Вержичинская

## **Общая характеристика работы**

**Актуальность работы.** В общем объеме отходов заведений общественного питания, пищевых и консервных предприятий Республики Союз Мьянма значительную долю составляют отходы переработки плодов манго, являющихся важнейшей сельскохозяйственной культурой тропического пояса планеты и выращиваемых в количестве сотни тысяч т в год. В основной своей массе эти отходы представлены схожими по форме, размеру и консистенции стручками гороха или их раскрытыми оболочками, каждая из которых включает плоскую овальную косточку (семя) манго или лишена таковой, наряду с их фрагментами различных размеров. Такие отходы не находят полезного применения, являются серьезной проблемой экономического и экологического плана и обуславливают необходимость поиска рациональных путей их использования.

Наряду с этим в доступной научно-технической литературе имеется информация о переработке оболочек семян манго и самих семян наряду с кожицей этих фруктов на углеродные адсорбенты и об использовании последних для очистки водных растворов от загрязняющих примесей органической и минеральной природы. Многие предприятия национальной экономики испытывают острую нужду в дешевых и эффективных активных углях, не удовлетворяемую в силу практического отсутствия их производства на территории государства и высоких цен на эту продукцию на мировом рынке.

Названные обстоятельства определяют актуальность организации и выполнения исследований, ориентированных на получение активных углей из указанных отходов.

**Цель исследования** – установление рациональности использования крупнотоннажных отходов пищевых производств Мьянмы в виде оболочек семян манго в качестве сырья для получения активных углей с разработкой основ технологии.

**Задачи исследования.** Обеспечение названной цели связано с необходимостью решения следующих задач:

- термографическое исследование отходов с выявлением особенностей их деструкции и нижней границы термического воздействия на них при пиролизе;
- установление оптимальных условий пиролитической обработки отходов и активации полученного карбонизата водяным паром;

- экспериментальная оценка величин технических характеристик, поглотительной способности, пористой структуры и выхода целевых продуктов стадий пиролиза и активации, состава и свойств их побочных продуктов;
- выявление сопоставительной эффективности применения полученных адсорбентов в решении задач очистки и обезвреживания производственных выбросов и сбросов;
- оценка рациональности приемов химической активации отходов с установлением эффективности прикладного использования ее целевых продуктов;
- ориентировочная технико-экономическая оценка разработанной технологии производства активных углей.

**Научная новизна.** В работе на базе сырьевых материалов в виде оболочек семян манго впервые:

1. с использованием экспериментальных установок лабораторного уровня, обеспечивающих физическое моделирование процессов пиролиза отходов пищевых производств республики Союз Мьянма в виде оболочек семян манго и активации полученного карбонизата водяным паром, при варьировании величин управляющих ими параметров определены обосновывающие рациональные условия реализации обеих стадий зависимости выхода и адсорбционных свойств целевых продуктов, пригодных для эффективного решения задач очистки и обезвреживания производственных выбросов и сбросов;
2. установлены основные закономерности и особенности проведения процессов глубокой очистки производственных сточных вод, содержащих ансамбль органических примесей, с использованием активных углей, полученных из оболочек семян манго;
3. систематическими исследованиями процессов очистки водных растворов активными углями, полученными из оболочек семян манго, выявлена возможность обеспечения повышенной эффективности осветления растворов желатина.

**Практическая значимость:**

1. Показана принципиальная возможность использования оболочек семян манго для получения активных углей и разработаны основы технологии их производства путем пиролиза сырья и активации полученного карбонизата водяным паром;

2. Оценены величины выхода и технических характеристик целевых и побочных продуктов операций пиролиза и активации, сведены их материальные балансы и сформулированы возможные направления использования и обезвреживания побочных продуктов;
3. Установлено, что особенности очистки полученным активным углем сточных вод, содержащих ансамбль загрязняющих примесей, диктуют необходимость интенсивного перемешивания фаз и лимитирования длительности их контакта, связанного с проявлением заместительной сорбции поглощаемых веществ;
4. Способ получения активного угля, обеспечивающего повышенную эффективность осветления растворов желатина, защищен патентом Российской Федерации;
5. С привлечением низкотемпературной адсорбции азота определены параметры пористой структуры карбонизата и активного угля на базе названных отходов;
6. Обоснована целесообразность использования метода хлорцинковой активации для переработки охарактеризованного сырья на углеродные адсорбенты и вскрыты его основные закономерности;
7. Предложена аппаратурно–технологическая схема и выполнено ориентировочное технико-экономическое обоснование разработанной технологии, свидетельствующее об экономической целесообразности ее организации.

#### **Положение выносимые на защиту:**

- итоги выполненных термографических исследований;
- оптимальные условия пиролиза отходов (в том числе импрегнированных хлоридом цинка) и паровой активации его целевого продукта, обуславливающие оптимальное сочетание выхода и свойств целевых продуктов обеих операций;
- величины выхода, технических показателей, параметров пористой структуры и сорбционной способности целевых продуктов переработки сырья;
- результаты аналитических исследований сырья и побочных продуктов его переработки;
- данные о сопоставительной эффективности использования полученных углеродных материалов в решении задач очистки сбросов и выбросов;

- аппаратно-технологическое оформление предлагаемой технологии активных углей и итоги ее технико-экономического обоснования применительно к периодическому процессу производства.

**Апробация работы.** Результаты выполненного исследования доложены и обсуждены в рамках международных конференций и конгрессов «Успехи в химии и химической технологии» МКХТ-2017-2018 (М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева), Всероссийской молодежной конференции «Химическая технология функциональных наноматериалов» (М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, ноябрь 2017 и октябрь/ноябрь 2018), «Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность – 2017 и 2018» (11-15.09.2017 и 24-27.09.18 Севастополь: Сев. ГУ), «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов», (Иваново – Серебряный плес, 26-30.06.2018 Ивановский ХТУ), «Безопасность природопользования в условиях устойчивого развития» (Иркутск, 19-21.11.2018, Иркутский ГУ). По результатам исследования опубликовано 9 подготовленных в соавторстве статей и тезисов докладов, в том числе 1 статья в журнале перечня ВАК, получен патент РФ.

**Объем и структура диссертации.** Диссертация изложена на 146 с., состоит из введения, четырех глав, выводов и списка литературы из 176 позиций, содержит 57 рисунков и 41 таблицу.

### **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 литературы, освещающий характеризующие отходы, связанные с переработкой урожая манго. Рассмотрена специфика производства активных углей на основе сельскохозяйственных отходов, состояние и возможные направления их использования, закономерности термической деструкции. Подчеркнута роль растительных отходов, как сырья для производства активных углей. Обзор завершен выводами и формулировкой задач исследования.

Глава 2 характеризует объекты и методы исследования. Здесь представлено достаточно детальное описание отходов переработки плодов манго, экспериментальных установок карбонизации сырья, активации

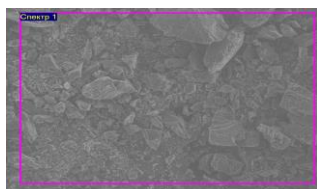
полученного карбонизата водяным паром, исследования кинетики и равновесия в системе «паровоздушная смесь (ПВС) – активный уголь». Приведены сведения о совокупности приемов оценки технических характеристик, содержания органического углерода в воде, оценке пористой структуры адсорбентов и ряде использованных в работе аналитических методик. Охарактеризован ряд объектов углеадсорбционной обработки, связанных с решением прикладных задач извлечения из сточных вод ионов тяжелых металлов, фиксации плавающих нефтепродуктов и рекуперации паров летучи органических растворителей (ЛОР).

В главе 3 охарактеризовано влияние ключевых параметров процессов карбонизации сырья и активации ее целевого продукта водяным паром на выход и технические характеристики полученных адсорбентов, а также влияния на эти показатели соотношения пропитки сырья растворами различных активаторов. С использованием термографии оценены рациональные границы термического воздействия на сырье и продукт его пиролиза в атмосферах азота и воздуха. Приведены сведения об эффективности использования полученных активных углей при очистке сточных вод и газовых выбросов. Охарактеризовано поведение адсорбентов при их цикличном использовании для обработки различных сред.

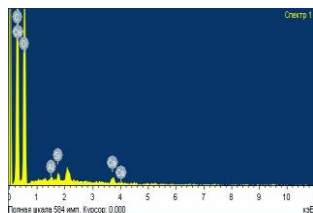
В разделе 3.1 приведена информация о подготовке сырья к экспериментальным исследованиям. Для их выполнения сырье использовано в виде фрагментов с поперечниками размером 8-13 мм толщиной примерно 1мм (рис.1). Насыпная плотность таких фрагментов в воздушно-сухом состоянии близка 0,25 кг/дм<sup>3</sup>, прочность при истирании составляла практически 100 %, а величины влагосодержания и зольности – 5,6 и 1,75 % соответственно.



**Рис. 1.** Фрагменты оболочек семян манго



**Рис. 2.** Электронное изображение поверхности фрагмента оболочек семян манго



**Рис. 3.** Спектры отдельных точек поверхности согласно рис. 2

**Таблица 1**

Элементный состав поверхности фрагментов оболочек семян манго согласно рис. 3

Содержание, % масс				
C	O	Al	Si	Ca
53,1	45,6	0,2	0,5	0,6

С привлечением оборудования исследовательского центра коллективного пользования (ЦКП) РХТУ им. Д.И. Менделеева получены микрофотографии и спектры поверхности фрагментов этого сырья, представленные на рис. 2 и 3 соответственно. Усредненные величины спектров приведены в табл. 1.

В разделе 3.2 отмечена обоснованная результатами термографии и литературными данными целесообразность изучения процесса пиролиза сырья при изменении управляющих им параметров в следующих пределах: скорость нагревания 10-20 °С/мин., конечная температура – 550-700 °С, длительность изотермической выдержки при конечной температуре – 30-180 мин. Представлены результаты изучения термического воздействия на сырье величин этих параметров. На основании сопоставления показателей качества и выхода карбонизатов определены рациональные условия реализации этого процесса: интенсивность нагревания 10 °С/мин., конечная температура 600 °С и длительность обработки при этой температуре 30 мин. Технические показатели карбонизата, полученного в этих условиях, характеризуют: суммарный объем пор  $V_{\Sigma} = 0,87 \text{ см}^3/\text{г}$ , объем сорбирующих пор по парам воды  $V_{\text{SH}_2\text{O}} = 0,13 \text{ см}^3/\text{г}$ , тетраоксида углерода  $V_{\text{SCl}_4} = 0,05 \text{ см}^3/\text{г}$ , бензола  $V_{\text{SC}_6\text{H}_6} = 0,17 \text{ см}^3/\text{г}$ , величина поглощения йода (F) 29,42 %, красителя метиленового голубого (МГ) 3,59 мг/г, прочность при истирании (по МИС) - 97 %, выход - 24 %.

Пиролиз оболочек семян манго в рациональных условиях обуславливает образование побочных продуктов в виде конденсата и газов, неконденсируемых при комнатной температуре. Материальный баланс этой операции характеризуют данные табл. 2.

**Таблица 2**

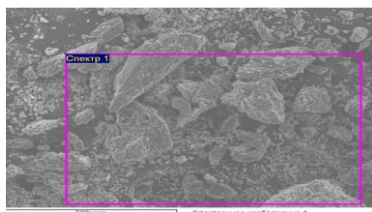
Материальный баланс процесса пиролиза сырья

Приход, % масс		Расход, % масс	
Сырье: фрагменты оболочек семян манго	100,00	Продукты:	
		Карбонизат	24,80
		Конденсат	54,40
		Неконденсирующиеся газы	18,00
Итого:	100,00	Итого:	97,20*

\* расхождение статей прихода и расхода обусловлено определенными и трудно фиксируемыми потерями продуктов пиролиза

В разделе 3.3 приведена общая характеристика карбонизата. Он представляет собой в основном сохранившие форму исходных фрагментов частицы черного цвета поперечником 5-8 мм и гравиметрической плотностью ~0,12 кг/дм<sup>3</sup>. Элементный состав органической части представлен (в % масс.) 2,8 водорода, 19,3 кислорода (установлен по разности) и 78,1 углерода. Электронное изображение его поверхности (рис. 4) позволяет констатировать

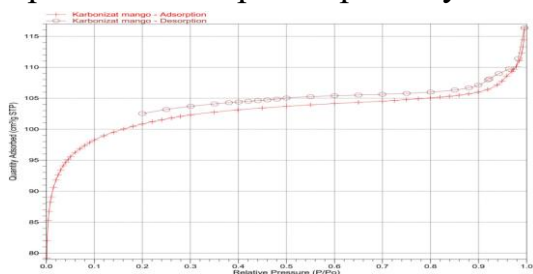




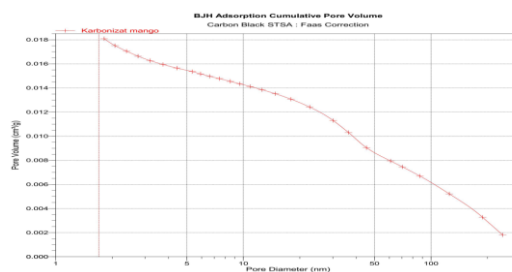
**Рис. 4.** Электронное изображение поверхности фрагмента карбонизата

образование частиц с рыхлыми и в ряде случаев бахромчатыми поверхностями, что может свидетельствовать о развитии пористой структуры в полученном карбонизате.

Изотермы адсорбции - десорбции азота при 77 К на полученном карбонизате (рис. 5), свидетельствуют о наличии в нем мезопор и сравнительно низкой (на уровне 100 с небольшим  $\text{cm}^3/\text{g STP}$ ) поглотительной способности. Данные рис. 6 свидетельствует, что карбонизат представляет собой мезопористый адсорбент, распределение объема пор по размерам у которого почти линейно падает для изученного интервала диаметров пор с их увеличением.



**Рис. 5.** Изотермы адсорбции - десорбции азота при 77 К на карбонизате



**Рис. 6.** Распределение объема пор карбонизата по размерам

В разделе 3.4 освещены результаты экспериментального изучения активации карбонизата водяным паром. Исследования выполнены при варьировании скорости нагревания в пределах 10-25  $^{\circ}\text{C}/\text{мин}$  с обеспечением конечных температур 750-900  $^{\circ}\text{C}$  и времени изотермической выдержки при этих температурах 15-120 мин при удельных расходах водяного пара 5-15 г на 1 г целевого продукта. На основании полученных экспериментальных результатов обоснованы рациональные условия реализации этой операции: интенсивность нагревания 15  $^{\circ}\text{C}/\text{мин.}$ , конечная температура 800  $^{\circ}\text{C}$ , время выдерживания материала при этой температуре 90 мин и удельный расход водяного пара 5 г/г. Показатели полученного активного угля характеризуют данные табл. 2.

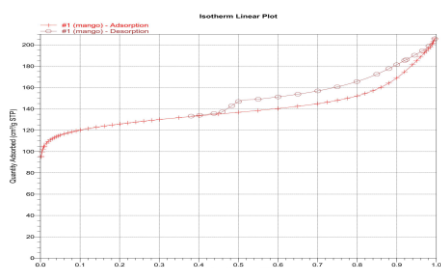
**Таблица 2**

Технические характеристики активного угля, полученного в оптимальных условиях активации водяным паром

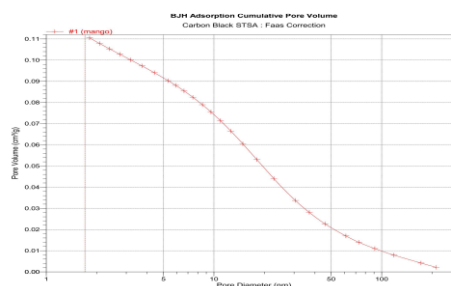
$V_{\text{SH}_2\text{O}}$ $\text{cm}^3/\text{г}$	$V_{\text{SCCl}_4}$ $\text{cm}^3/\text{г}$	$V_{\text{SC}_6\text{H}_6}$ $\text{cm}^3/\text{г}$	МГ, мг/г	F, %	$V_{\Sigma}$ , $\text{cm}^3/\text{г}$	Выход от сырья, %
0,17	0,27	0,33	105,41	104,8	1,25	10,5

Раздел 3.5 характеризуют свойства полученного активного угля, представляющего собой фрагменты в виде частиц черного цвета поперечником 3-5 мм с насыпной плотностью 0,14 г/см<sup>3</sup>, зольностью 8,7 % и прочностью при истирании около 66,8 %. Согласно определениям, выполненным в ЦКП университета, в полученном активном угле паровой активации содержание (в % масс.) углерода, кислорода и водорода составляет 87,1, 10,97 и 1,83 соответственно.

Равновесие низкотемпературного поглощения азота полученным активным углем характеризуют данные рис 7.



**Рис. 7.** Изотермы адсорбции - десорбции азота при 77 К на активном угле



**Рис. 8.** Распределение объема пор активного угля по размерам

Так же, как и в случае карбонизата, зависимость распределения объема пор активного угля по их диаметрам, как следует из данных рис. 8, имеет характер, близкий к линейному.

Сравнение данных рис. 6 и 8 позволяет констатировать определенное увеличение в активном угле по сравнению с карбонизатом доли микропор наряду с сокращением доли переходных пор.

Результаты сопоставления соответствующих кривых полученных в работе термограмм сырья, карбонизата и активного угля указывают на подчеркиваемую во многих литературных источниках определяющую роль сырьевого фактора в технологии активных углей.

Раздел 3,6 отражает результаты изучения состава побочных продуктов операции пиролиза оболочек семян манго и активации его целевого продукта водяным паром.

Конденсат пиролиза – мутная, не расслаивающаяся при хранении и негорючая жидкость желтоватого цвета плотностью около 1,04 кг/дм<sup>3</sup>, обладающая резким неприятным запахом. Ее разгонка на фракции на песчаной бане в интервале температур кипения 90-115 °С приводит к образованию конденсата (~66 % об.) в виде также мутной негорючей жидкости, имеющей слабый желтый цвет и величину рН~3. Неперегоняемый остаток этой операции

(~30 % об.) имеет вид темно-коричневой непрозрачной и горючей жидкости, обладающей хорошей адгезией к различным материалам.

Газы пиролиза, не конденсирующиеся при комнатной температуре, горючи и, согласно данным определений, выполненных с использованием газового хроматографа, содержат водород, метан и оксиды углерода.

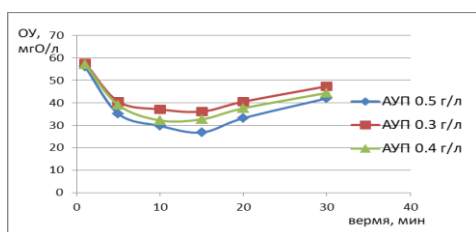
Конденсат процесса активации карбонизата водяным паром – слабо-мутная, не расслаивающаяся при хранении и негорючая жидкость желтоватого цвета плотностью около  $1 \text{ кг/дм}^3$ , которой не свойствен неприятный запах. Ее разгонка на фракции на песчаной бане в интервале температур кипения  $90-105 \text{ }^\circ\text{C}$  дает вторичный конденсат (~99 % об.) в виде также слабо-мутной негорючей жидкости, имеющей также слабый желтый цвет и величину pH ~3.

Неконденсирующиеся газы активации не горят при поднесении к ним открытого пламени. Содержание в их составе фиксированных хроматографическим анализом водорода и метана меняется в течение процесса активации.

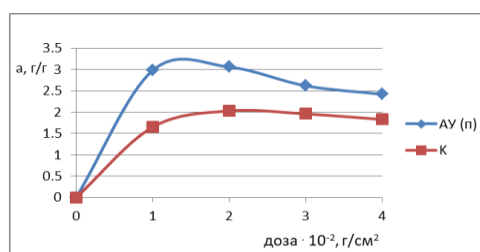
В разделе 3.7 охарактеризованы эксплуатационные свойства активного угля парогазовой активации в решении прикладных задач.

Результаты изучения эффективности обработки полученным углем паровой активации сточных вод с территории коксохимического производства АО «Москокс» характеризует рис. 11. На рис. 12 охарактеризованы результаты суточных контактов пленок дизельного топлива толщиной 0,3 мм с примерно равномерно распределенными на их поверхность различными дозами порошков карбонизата и активного угля.

Эффективность использования полученного в работе активного угля в решении задач рекуперационной очистки воздуха от паров летучих органических растворителей оценена на примере обработки им паровоздушных смесей н-бутанола. На рис. 13 охарактеризована кинетика поглощения паров бутанола этим адсорбентом.



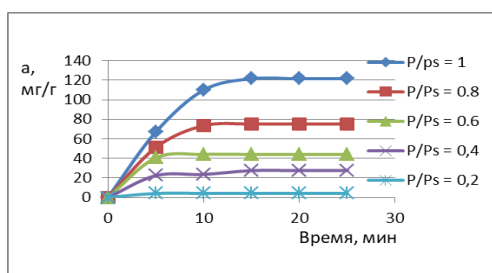
**Рис. 11.** Кинетика очистки стока АО «Москокс» (содержание органического углерода 90 мг/л) активным углем фракции 0,25 – 0,5 мм



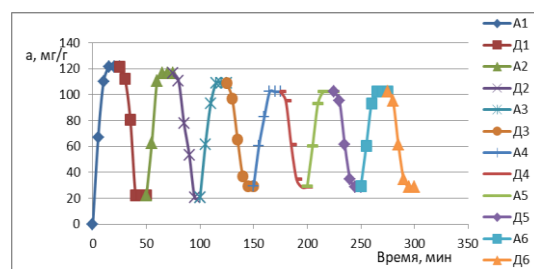
**Рис. 12.** Связь величин удельной фиксации пленочного дизельного топлива с дозой карбонизата (К) и активного угля (АУП)

Результаты циклической эксплуатации активного угля паровой активации в характеризуемом процессе при его насыщении при  $P/P_s = 1$  и в условиях термической регенерации насыщенного адсорбента при 120-150 °С с последующим охлаждением в токе чистого воздуха характеризуют данные рис. 14.

Информация рис. 14 указывает на возможность стабильной эксплуатации адсорбента, начиная с 5-го цикла, когда он демонстрирует практически равную величину поглощения на уровне –110 мг/г.



**Рис. 13.** Кинетика адсорбции н-бутанола активным углем паровой активации из оболочек семян манго при различных  $P/P_s$



**Рис. 14.** Характер изменения активности адсорбента при его циклическом использовании: A1-6 – циклы адсорбции, D1-6 – циклы десорбции

В подразделе 3.7.4 изложены возможности модернизации активного угля путем химической активации сырья и оценены свойства ее целевых продуктов.

Активный уголь паровой активации характеризует сравнительно низкая величина анионообменной статической емкости ( $COE_a = 1,58$  мг-экв/г) и отсутствие способности к катионному обмену. Наряду с этим данные выполненного литературного обзора свидетельствуют о целесообразности химической активации оболочек семян манго, целевые продукты которой обладают выраженной способностью к сорбции ионов тяжелых металлов.

В работе выполнена серия экспериментов с использованием ряда агентов, широко используемых в практике химической активации. По их результатам установлено, что хлорид цинка является наиболее рациональным активатором. Для выявления оптимальных условий химической активации сырья с его использованием выполнена серия экспериментов, результаты которых позволили установить, что таковыми являются: отношение пропитки ( $ZnCl_2$ :сырьё) 3:1, интенсивность нагревания 15 °С/мин, предельная температура 800 °С и длительность изотермической выдержки при ней 30 мин.

Технические характеристики адсорбента хлороцинковой активации: суммарный объем пор  $V_{\Sigma} = 1,01$  см<sup>3</sup>/г, объем сорбирующих пор по парам воды

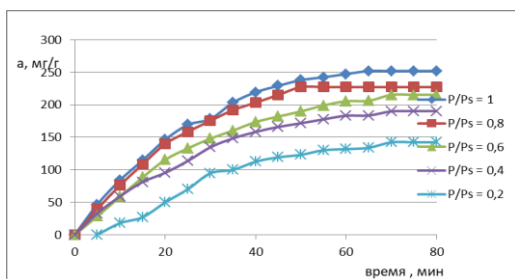
$V_{SH_2O} = 0,32 \text{ см}^3/\text{г}$ , тетраоксида углерода  $V_{SCl_4} = 0,34 \text{ см}^3/\text{г}$ , бензола  $V_{SC_6H_6} = 0,35 \text{ см}^3/\text{г}$ , величина поглощения йода 79,4%, красителя метиленового голубого

**Таблица 3.** Элементный состав активного угля хлорцинковой активации

Элементный состав, масс %				
Элемент	N	C	H	O
Значение казателя	0	86,79	1,31	11,90

145 мг/г, прочность при истирании – 96,9 %, выход - 33 %. Элементный состав органической части представлен в табл. 3 .

На рис. 15 охарактеризована кинетика поглощения активным углем хлорцинковой активации бутанола из его ПВС с удельным расходом 2,5 л/(мин·см<sup>2</sup>) при 20 °С. На рис. 16 сопоставлены кинетические кривые адсорбции в идентичных условиях бутанола из его ПВС полученными активными углями и активным углем БАУ российского производства.

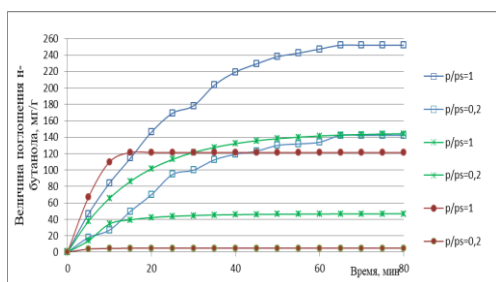


**Рис. 15.** Кинетические кривые адсорбции н-бутанола активным углем хлорцинковой активации

Формальное описание кинетических кривых рис. 15 возможно с использованием следующих уравнений:

$a = 252,06 \cdot [1 - \exp(-0,43 \cdot \tau)]$ ,  $a = 227,34 \cdot [1 - \exp(-0,04 \cdot \tau)]$ ,  $a = 215,39 \cdot [1 - \exp(-0,03 \cdot \tau)]$ ,  $a = 190,34 \cdot [1 - \exp(-0,04 \cdot \tau)]$  и  $a = 142,39 \cdot [1 - \exp(-0,028 \cdot \tau)]$  (в мг/г) для величин P/Ps, равных 1, 0,8, 0,6, 0,4 и 0,2 соответственно.

Сопоставление данных рис. 16 указывает, что кинетика адсорбции на активном угле хлорцинковой активации заметно замедляется, но существенно (в 2 с лишним раза) возрастает величина поглощения.



**Рис. 16.** Кинетика адсорбции при 20 °С паров бутанола из его ПВС различной концентрации активным углем паровой активации (●), активным углем хлорцинковой активации (□) и активным углем БАУ (×) [удельный расход ПВС 2,5 л/(мин·см<sup>2</sup>)]

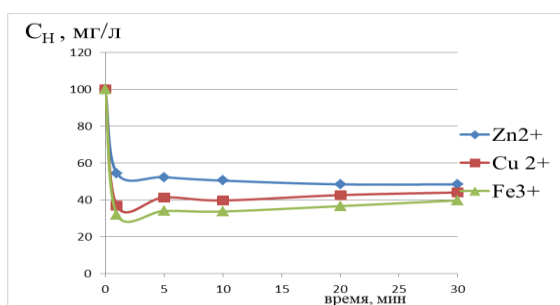
Для активного угля, полученного активацией с  $ZnCl_2$ , способность к обмену ионами, как это охарактеризовано в табл. 4, существенно меняется по отношению к таковой для активного угля паровой активации.

**Таблица 4**

К определению ионообменных свойств активного угля хлорцинковой активации

Раствор	Показатель			
	Нормальность раствора		Величина СОЕ, мг-экв/г	
	Начального	Конечного	анионо-обменная	катионо-обменная
NaOH	0.09	0.072	-	2,61
HCl	0,1	0,08	1,96	-

Результаты оценки способности к извлечению ионов тяжелых металлов активного угля хлорцинковой активации представлены на рис. 17 применительно к растворам с содержанием 100 мг/л соответствующий катионов.



**Рис. 17.** Кинетика сорбции ионов тяжелых металлов из их индивидуальных водных растворов активным углем хлорцинковой активации (доза угля 0,5 г/л, 20 °С,  $Re_m \sim 2250$ )

Как видно из данных рис. 17, поглотительная способность активного угля во всех случаях исчерпывается за первые 1,5-2 мин контакта фаз, свидетельствуя о практически линейной кинетике процессов.

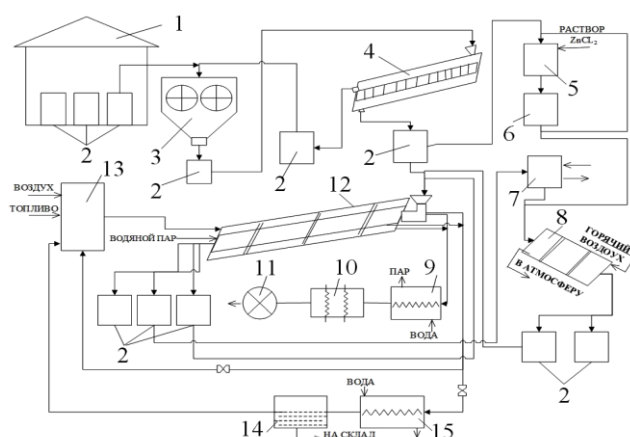
Таким образом, активный уголь хлорцинковой активации может быть использован лишь для предварительной обработки охарактеризованных растворов с обеспечением эффективности извлечения ионов  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ , составляющей ~50, 65 и 70 % соответственно.

Глава 4 представлена четырьмя разделами, освещающими вопросы практической реализации предлагаемой технологии и ее технико-экономического обоснования.

В разделе 4.1 охарактеризованы предпосылки и условия организации производства. Планируемое производство предназначено для функционирования в течение 308 дней в году в 8-часовом режиме с получением 50 т/год активных углей.

В разделе 4.2. представлена аппаратно-технологическая схема гипотетической реализации процесса получения активных углей на основе отходов оболочек семян манго (рис.18).





**Рис. 18.** Аппаратурно-технологическая схема производства активных углей из оболочек семян манго:

1 – сырьевой склад; 2 – контейнер; 3 – валковая дробилка; 4 – грохот; 5 – емкость для пропитки; 6 – емкость для отделения избытка пропиточного раствора; 7 – емкость для отмывки избытка хлорида цинка; 8 – сушилка; 9 – котел-утилизатор; 10 – подогреватель

дутьевого воздуха и неконденсированных газов пиролиза сырья; 11 – дымосос; 12 – трубчатая печь косвенного нагрева; 13 – топка; 14 – разделитель фаз; 15 – конденсатор

В разделе 4.3 изложено описание существа предлагаемой технологии.

В разделе 4.4 освещены предпосылки организации производства и итоги его технико-экономической оценки, характеризующиеся данными табл. 5 и 6.

**Таблица 5**

Смета расходов по содержанию и эксплуатации оборудования

№	Статья расходов	Сумма, \$	Примечание
1	Расходы по амортизации оборудования	12262,61	оценено согласно
2	Расходы по эксплуатации оборудования	6930,26	5 % от итоговой стоимости
3	Расходы по текущему ремонту оборудования	6930,26	5 % от итоговой стоимости
	Итого	26123,13	
4	Прочие расходы	2612,31	10 % от суммы п.п. 1-3
	Всего	28735,44	

**Таблица 6**

Проектная калькуляция себестоимости целевой продукции

№	Статья калькуляции	Ед. измерения	Цена за единицу, \$	Затраты на годовой выпуск		Себестоимость единицы продукции	
				количество	сумма, \$	норма расхода	сумма, \$
1	Сырье	т	22	504,766	11104,85	10,095	222,10
2	Энергия на технологические цели:						
	электроэнергия	кВт-ч	0,08	171020	13681,6	3420,4	273,63
	дизельное топливо	л	0,66	10780	7114,8	215,6	142,30
3	Заработная плата	\$			25560		511,2

4	Расходы по содержанию и эксплуатации оборудования				28735,44		574,71
	Всего						1723,94

Высокая себестоимость производства активного угля из оболочек семян манго обусловлена периодичностью его функционирования согласно разработанной технологии. Тем не менее, оптовая цена даже весьма высококачественных активных углей Каусорб-212, -221, -223, -224 на кокосовой основе на российском рынке составляет около 3700 \$/т. В связи с этим соотношение цена/качество и ряд конкретных обстоятельств в хозяйственной деятельности Мьянмы представляются определяющими в решении вопроса о целесообразности реализации охарактеризованной технологии, способной в соответствующих условиях обеспечивать определенную прибыль. Так, при отпускной цене активного угля, получаемого на проектируемой установке, равной 2000 \$/т, обеспечиваемая прибыль может быть близкой  $(2000-1700) \cdot 50 = 15000$  \$ в год.

### **Выводы**

1. Обоснована принципиальная возможность использования крупнотоннажных отходов предприятий пищевого профиля Мьянмы, представленных оболочками семян манго, для производства активных углей.
2. Выполнен литературный обзор, на основании которого установлена целесообразность выполнения исследований, связанных с оценкой рациональности указанной переработки путем парогазовой и химической активации.
3. С привлечением ансамбля физико-химических методов (термографии, молекулярных щупов, хроматографического, химического и весового анализов), лабораторных пиролизных установок и устройств (а также приборов аппаратного парка ЦКП университета) для адсорбционных измерений и стандартизованных аналитических методик установлен характер влияния на показатели выхода, пористой структуры и поглотительной способности получаемых названной переработкой углеродных материалов управляющих параметров ее ключевых стадий и оптимальные условия их реализации, обеспечивающие рациональное сочетание выхода и адсорбционной способности результирующих их продуктов.
4. Определены значения влагосодержания, элементного состава, гравиметрической плотности, показателей прочности при истирании сырья и



углеродных продуктов его переработки, величин выхода и ансамбля технических характеристик последних, сведены материальные балансы основных переделов и обсуждены направления использования их побочных продуктов.

5. Методом низкотемпературной адсорбции азота исследована структура пор обуглероженных продуктов названных переделов, указывающая на их принадлежность к мезопористым материалам.

6. Проведена оценка эффективности использования полученных активных углей в процессах очистки производственных стоков и улавливания паров растворителей из их смесей с воздухом. Сопоставлением ее результатов с таковыми обработки этих объектов активными углями на древесной основе определена сфера перспективного использования адсорбентов на базе оболочек семян манго.

7. Установлена возможность стабильной многоциклового эксплуатации полученных адсорбентов при рекуперации паров ЛОР (в условиях термической десорбции насыщенного поглотителя при 120-150 °С с последующим охлаждением в токе чистого воздуха) с примерно 20 %-ной потерей активности в первых 4-х циклах адсорбции-регенерации.

8. Выявлена перспектива применения активного угля паровой активации при очистке водных растворов желатина для медицинских инъекций.

9. Предложена аппаратурно-технологическая схема гипотетического производства активных углей с использованием названных отходов и осуществлена ориентировочная технико-экономическая оценка периодического производства 50 т/год этих адсорбентов, свидетельствующая об экономической целесообразности его реализации.

#### **Список опубликованных работ по теме диссертации**

1. Зин Мое, Наинг Линн Сое, Со Вин Мьинт, Клушин В.Н. Анализ процессов термической и термоокислительной деструкции отходов консервирования плодов манго // Успехи в химии и химической технологии, 2016, том XXX, № 9 (178), с. 64-66.

2. Зин Мое, Наинг Линн Сое, Со Вин Мьинт, Клушин В.Н. Термографическая оценка характера и рационального уровня термического воздействия на растительные отходы и их карбонизаты // Успехи в химии и химической технологии, 2017, том XXXI, № 9 (190), с. 39-41.

3. Наинг Линн Сое, Зин Мое, Со Вин Мьинт, Клушин В.Н., Нистратов А.В. Оценка древесных отходов Республики Союз Мьянма как сырья для

производства активных углей парогазовой активацией // Научно-практическая конференция с международным участием «Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность – 2017» г. Севастополь.11-15.09.2017. С. 948-953.

4. Зин Мое, Наинг Линн Сое, Со Вин Мьинт, Нистратов А.В., Клушин В.Н. Пористые углеродные материалы, полученные парогазовой и хлорцинковой активацией отходов переработки плодов манго // Труды III всероссийской научной конференции (с международным участием) «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов» г. Иваново «Серебряный Плес» 26-30.06.2018. С. 112-113.

5. Зин Мое, Наинг Линн Сое, Со Вин Мьинт, Клушин В.Н. Сравнительная эффективность активных углей, полученных из отходов консервирования плодов манго в решении природоохранных задач «Химическая технология функциональных наноматериалов» М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 30.11-01.12.2017. С. 101-102.

6. Зин мое, Наинг Линн Сое, Со Вин Мьинт, Нистратов А.В., Клушин В.Н. Оценка технологических параметров и технических характеристик продуктов переработки оболочек семян манго на углеродные адсорбенты // Сборник статей научно-практической конференции с международным участием «Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность – 2018» Севастополь. 24-27.09.2018 С. 470-473.

7. Зин Мое, Со Наинг Линн Сое, Вин Мьинт, Нистратов А.В., Клушин В.Н. Побочные продукты переработки в активные угли оболочек семян манго // Успехи в химии и химической технологии. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2018. Т. XXXII. № 9. С. 61-63.

8. Клушин В.Н., Мухин В.М., Зин Мое, Наинг Линн Сое, Со Вин Мьинт, Нистратов А.В. Способ получения активного угля на основе растительных отходов // Патент РФ № 2675576; опубл. 19.12.2018 Бюл. № 35.

9. Наинг Линн Сое, Зин Мое, Со Вин Мьинт, Нистратов А.В., Клушин В.Н. Технологические аспекты и показатели переработки отходов древесины железного дерева и оболочек семян манго на углеродные адсорбенты // Химическая промышленность сегодня. 2018. № 4. С. 28-34.

**Отзывы на автореферат в двух экземплярах с указанием фамилии, имени, отчества, специальности ученой степени (шифра), почтового адреса, адреса электронной почты, наименования организации и должности, даты подписания, подписанные и заверенные гербовой печатью, просим направлять по адресу:**

125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9, РХТУ имени Д.И. Менделеева, диссертационный совет Д212.204.08. Почта для подачи отзывов d20408@muctr.ru

Заказ XXX

Объем 1,0 п.л.

Тираж 100 экз.

---

Издательский центр РХТУ им. Д.И. Менделеева