



На правах рукописи

Наинг Линн Сое

**ПЕРЕРАБОТКА ОТХОДОВ ДРЕВЕСИНЫ ЖЕЛЕЗНОГО ДЕРЕВА
В АКТИВНЫЕ УГЛИ**

по специальности 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 технических наук, профессор
Богданович Николай Иванович,
профессор кафедры целлюлозно-бумажных и
лесохимических производств Федерального
государственного автономного образовательного
учреждения высшего образования «Северный
(Арктический) федеральный университет имени М.В.
Ломоносова»

кандидат технических наук
Соловей Валерия Николаевна,
старший преподаватель кафедры химической технологии
материалов и изделия сорбционной техники
федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего образования
«Санкт-Петербургский государственный
технологический институт (технический университет)»

Ведущая организация: Иркутский государственный научно-исследовательский
институт благородных и редких металлов и алмазов (АО
«Иргиредмет»)

Защита состоится 11 июня 2019 г. в 12:00 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, а также на официальном сайте РХТУ им. Менделеева <https://diss.muctr.ru/author/1087/>

Автореферат диссертации разослан «_____» _____ 2019 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 212.204.08



С. В. Вержичинская

Общая характеристика работы

Актуальность работы

Мьянма – одна из стран тропического пояса располагает значительными возобновляемыми ресурсами древесного сырья. В ее лесах в больших масштабах произрастают деревья весьма ценных пород, древесина которых идет на экспорт и широко используется в различных областях национальной экономики. Функционирование производств, связанных с механической переработкой стволовой и кусковой древесины, сопровождается образованием весьма значительных масс отходов, требующих рационального использования. Наряду с этим имеющиеся источники научно-технической информации свидетельствуют о возможности реализации ряда направлений эффективного использования таких отходов, включая их переработку на активные угли различного качества.

Многочисленные же производства национальной экономики (сельскохозяйственного, горнодобывающего, пищевого и смежного профиля) характеризует наличие сточных вод и газовых выбросов, включающих вредные органические и неорганические примеси, но без необходимого обезвреживания удаляемых в окружающую среду, тем самым обуславливая значительный экологический ущерб основным объектам биосферы – воздуху, водоемам и почвам.

Мировой опыт очистки подобных сбросов и выбросов свидетельствует о возможности эффективного глубокого извлечения из них названных загрязняющих веществ с использованием активных углей, получаемых из различного, в том числе растительного углеродсодержащего сырья, включая древесину.

Исходя из этого, интересы национальной экономики Мьянмы обуславливают рациональность организации и выполнения, прежде всего, научно-исследовательских работ, направленных на оценку эффективности производства на базе собственных отходов углеродных адсорбентов и их использования в решении насущных природоохранных задач. В этой связи актуальность настоящей работы определяет ее ориентация на оценку экспериментального изучения эффективности использования с указанной целью крупнотоннажных отходов механической переработки древесины пуинкадо (железного дерева), образующихся на ряде функционирующих в стране производств. Положительные итоги такого изучения могут явиться основой для организации в Мьянме собственного производства активных углей на названной сырьевой базе и их использования в процессах защиты биосферы от негативного воздействия выбросов и сбросов отечественных предприятий.

Цель и задачи исследования

Цель исследования является выявление целесообразности использования отходов механической переработки древесины пуинкадо или железного дерева, образующихся на предприятиях Мьянмы, в качестве сырья для производства активных углей с привлечением, прежде всего, наиболее простой и доступной для условий страны технологии, базируемой на пиролизе этих отходов и активации получаемых карбонизатов водяным паром.

Достижение данной цели сопряжено с необходимостью решения следующих задач:

- термографическая оценка названных отходов для определения особенностей их поведения при нагревании и ориентировочного уровня термического воздействия на них при пиролизе;

- выявление рациональных условий проведения операций пиролиза отходов и активации полученного карбонизата водяным паром;
- экспериментальное изучение показателей выхода, технических характеристик, пористой структуры и поглотительной способности целевых продуктов обеих стадий, а также состава и свойств их побочных продуктов;
- определение эффективности и рациональности использования иных приемов активирования отходов;
- установление сопоставительной эффективности использования полученных адсорбентов в прикладных задачах очистки и обезвреживания производственных выбросов и сбросов;
- выполнение ориентировочной технико-экономической оценки гипотетического производства активных углей на базе отходов древесины железного дерева.

Научная новизна

Впервые:

- физическим моделированием процессов пиролиза древесины пуинкадо и активации полученного карбонизата водяным паром при варьировании величин управляющих ими параметров выявлены обосновывающие рациональные условия реализации обеих стадий зависимости выхода и адсорбционной способности целевых продуктов, позволяющие квалифицировать последние как наиболее активные среди углеродных адсорбентов на древесной основе;
- установлены характерные особенности процессов глубокой очистки производственных сточных вод от ансамбля органических примесей с использованием активных углей на базе древесины пуинкадо путем изучения ее кинетических закономерностей;
- систематическими исследованиями процессов рекуперации паров летучих органических растворителей активными углями, полученными из древесины пуинкадо, выявлена возможность глубокой очистки воздуха, содержащего низкие концентрации метанола.

Практическую значимость

- показана принципиальная возможность использования отходов механической переработки древесины пуинкадо для получения высококачественных активных углей и разработаны основы технологии их производства пиролизом сырья и активацией его целевого продукта водяным паром;
- установлены 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;
- сопоставительными исследованиями на примере ряда сбросов и выбросов, в частности, коксохимического производства, и имитирующих объектов обоснована перспективность использования полученных активных углей для их глубокой очистки, в том числе на предприятиях национальной экономики Мьянмы;
- показано, что характерные особенности углеадсорбционной очистки многокомпонентных сточных вод связаны с необходимостью ее реализации при

перемешивании фаз и ограничения времени их контакта, обусловленной явлениями конкурентно-вытеснительной сорбции;

- способ получения активного угля, обеспечивающего глубокую очистку воздуха, содержащего низкие концентрации метанола, защищен патентом Российской Федерации;
- выполнено ориентировочное технико-экономическое обоснование разработанной технологии, свидетельствующее об экономической целесообразности ее организации.

Апробация работы

Основные результаты работы представлены и обсуждены на Международных конгрессах и конференциях «Успехи в химии и химической технологии» МКХТ-2017 и 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), II-й международной н/п конференции «Безопасность природопользования в условиях устойчивого развития» (Иркутск 19-21.11.18, Иркутский госуниверситет), Международной н/п конференции «Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность – 2018» (24-27.09.18 Севастополь: Сев. ГУ), III-й Всероссийской научной конференции «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов» (Иваново, Серебряный Плес, 26-30.06.2018).

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 9 подготовленных в соавторстве статей и тезисов докладов (в том числе статья в журнале перечня ВАК), получен патент РФ на изобретение.

Структура и объем диссертации

Диссертация изложена на 150 страницах машинописного текста, включает введение, 4 главы, в которых представлены основные результаты работы и их обсуждение, выводы, список литературы. Работа содержит 47 рисунков и 44 таблицы. Список литературы включает 114 наименований.

Положения, выносимые на защиту

- результаты термографии отходов древесины железного дерева и твердых продуктов его переработки в атмосферах азота и воздуха;
- оптимальные условия реализации пиролиза сырья и активации его карбонизата водяным паром, обуславливающие рациональное сочетание выхода и качества целевых продуктов обоих переделов;
- показатели выхода, технических характеристик, пористой структуры и поглотительной способности целевых продуктов стадий пиролиза и активации;
- данные аналитических исследований древесины пуинкадо и побочных продуктов ее переработки в активные угли;
- результаты модифицирования угля паровой активации тиомочевинной;
- сведения о сопоставительной эффективности использования полученных активных углей в решении задач глубокой очистки ряда газовых и жидких сред;
- аппаратно-технологическую схему производства активных углей из отходов древесины железного дерева и итоги его ориентировочного технико-экономического обоснования.

Основное содержание работы

Во введении обоснована необходимость решения вопросов эффективной утилизации крупнотоннажных отходов механической обработки древесины пуинкадо (бирманского железного дерева-ЖД), являющихся потенциальным сырьем для возможной организации собственного производства активных углей в Республике Союз Мьянма (далее Мьянма), целесообразность которого требует экспериментальной оценки. Многочисленные производства страны испытывают острую потребность в данной продукции, однако её высокая стоимость на мировом рынке препятствует её использованию, в частности для решения широкого круга природоохранных задач. Среди различных технологий активных углей, реализуемых в промышленных масштабах, наиболее доступной в условиях Мьянмы является переработка указанных отходов путем их пиролиза с последующей активацией его зауглероженных продуктов водяным паром.

В главе 1 представлен литературный обзор, в котором охарактеризованы древесные ресурсы Мьянмы, основные направления их использования, общие сведения об активных углях, сырье для их производства и приемах его переработки, пористая структура и технические характеристики адсорбентов на основе различных углеродсодержащих отходов, принципы и приемы использования активных углей в решении природоохранных задач, связанных с углеадсорбционной очисткой производственных сбросов и выбросов. Особое внимание уделено технологии активных углей на основе древесины. Обзор завершён выводами и формулировкой задач исследования.

В главе 2 изложены основные сведения об объектах углеадсорбционной обработки, экспериментальных установках карбонизации сырья (пуинкадо) и последующей активации карбонизата водяным паром, а также о методиках оценки пористой структуры целевых продуктов, их технических характеристик, аппаратных и аналитических средствах проведенных определений и достоверности выполненных измерений.

В главе 3, включающей 6 разделов, охарактеризованы результаты исследования сырья, рациональные условия реализации процессов его пиролиза и активации полученного карбонизата водяным паром, оценки возможных направлений совершенствования поглотительной способности полученных активных углей.

В разделе 3.1 приведены результаты исследования отходов древесины пуинкадо на оборудовании ЦКП университета. Полученные микрофотографии их фрагментов (рис. 1) и спектры произвольно выбранных точек их поверхности (рис. 2) позволяют констатировать среднее процентное соотношение углерода и кислорода, составляющее 63 к 37 и структуру поверхности.



Рис. 1. Электронное изображение поверхности фрагмента пуинкадо

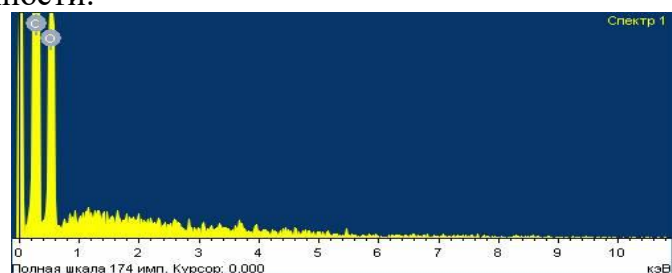


Рис. 2. Спектр поверхностной точки фрагмента древесины пуинкадо

Согласно выполненному определению состав испытанного образца древесины пуинкадо представлен (в % масс.) $48,24 \pm 0,26$ С, $44,87 \pm 0,5$ О, $6,25 \pm 0,21$ Н, $0,57 \pm 0,03$ N и $0,057 \pm 0,025$ S. Сопоставление этих данных с выше указанным соотношением С:О позволяет ориентировочно констатировать превалирование содержания углерода на поверхности фрагментов по сравнению с их объемом и, напротив, меньшее наличие на этой поверхности кислорода. Массовое содержание золы/влаги в сырье составляет 0,13/7 %.

С привлечением термографии (рис. 3) охарактеризованы особенности изменения массы и теплового поведения образца ЖД при его равномерном нагревании в защитной и окислительной атмосферах. На основании этой информации и литературных данных, наиболее целесообразно выполнение исследований пиролиза сырья при температурах не ниже $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ и, вероятно, в области выше $\sim 500\text{ }^{\circ}\text{C}$. Кроме того, можно констатировать, что случайные непродолжительные поступления воздуха в реактор могут сократить ожидаемый выход карбонизата при температурах порядка $600\text{--}700\text{ }^{\circ}\text{C}$ на величины, не превышающие $\sim 8,7\text{--}8,8\text{ }%$.

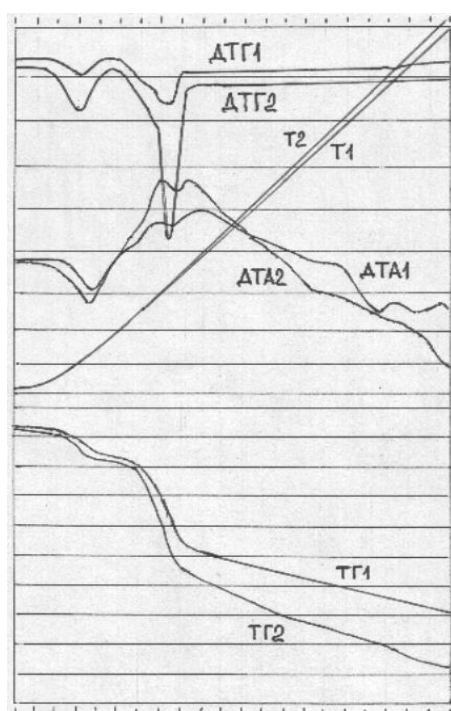


Рис. 3. Термограмма ЖД в атмосфере азота(1, навеска образца 354,4 мг) и воздуха (2, навеска образца 388 мг), шкала ТГ 500 мг

В разделе 3.2 представлены результаты изучения рациональных условий пиролиза ЖД в области варьирования интенсивности нагревания $10\text{--}20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин.}$, предельных температур $525\text{--}700\text{ }^{\circ}\text{C}$ и времени выдержки при этих температурах $30\text{--}180$ мин. На основании сочетания показателей поглотительной способности и выхода полученных карбонизатов обоснованы рациональные условия реализации этого процесса: интенсивность нагрева $15\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин.}$, конечная температура $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ и длительность обработки при этой температуре 60 мин. Ряд свойств карбонизата, полученного пиролизом ЖД в указанных условиях, характеризуют данные табл.1.

Таблица 1

Технические показатели карбонизата пуинкадо

Показатель	V_{Σ} , см ³ /г	$V_{s_{H_2O}}$, см ³ /г	$V_{s_{C_6H_6}}$, см ³ /г	$V_{s_{CCl_4}}$, см ³ /г	F, мг/г	МГ, мг/г	Выход, %
Значение	0,7	0,11	0,15	0,011	412	35	29,6

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

Обсуждены термограммы карбонизата, полученного пиролизом пуинкадо в указанных выше условиях. Сопоставлены данных элементного анализа на его поверхности и в объеме. Насыпная плотность карбонизата составляет $0,21\text{ кг}/\text{дм}^3$, прочность при истирании $98\text{ }%$, влажность $6\text{ }%$ и зольность $1,6\text{ }%$. Величина внешней удельной поверхности $\sim 43\text{ м}^2/\text{г}$, определенный по уравнению Ленгмюра показатель $S_{уд}$ составляет $\sim 345,8\text{ м}^2/\text{г}$, объем микропор около $0,1\text{ см}^3/\text{г}$ и их удельная поверхность

~302,7 м²/г. Представлены характеристики поглотительной способности воздушно-сухого и абсолютно-сухого сырья и материальный баланс процесса пиролиза. Дальнейшие эксперименты проведены с использованием воздушно-сухого сырья.

В разделе 3.3 представлены результаты изучения процесса активации карбонизата водяным паром. Охарактеризованы влияние управляющих параметров на качества активных углей в области удельных расходов водяного пара 3-30 кг на 1 кг целевого продукта, изотермической выдержки материала при конечных температурах 15-120 мин, предельных температур 800-900 °С и скоростей подъема температуры 5-20 °С/мин. Обоснованы оптимальные условия реализации этой операции: удельный расход водяного пара 5 кг/кг, конечная температура 850 °С, скорость нагревания 10°С/мин и длительность обработки при этой температуре 60 мин. Технические характеристики активного угля, полученного в этих условиях, представлены в табл. 2.

Таблица 2

Технические характеристики активного угля на основе древесины пуинкадо

Показатель	V_{Σ}' см ³ /г	$V_{S_{H_2O}}'$ см ³ /г	$V_{S_{C_6H_6}}'$ см ³ /г	$V_{S_{CCl_4}}'$ см ³ /г	F, мг/г	MГ, мг/г	Выход*, %
Значение	1,57	0,13	0,78	0,67	981	198	40

*по отношению к карбонизату

Насыпная плотность полученного активного угля составляет 0,17 кг/дм³, прочность при истирании 60, влажность 1,4 и зольность 5 %. Названным выше способом установлен элементный состав поверхности продукта, сопоставленный с таковым его объема. Приведен материальный баланс процесса активации.

Результаты оценки пористой структуры по данным низкотемпературной адсорбции-десорбции азота представлены на рис. 4 и 5.

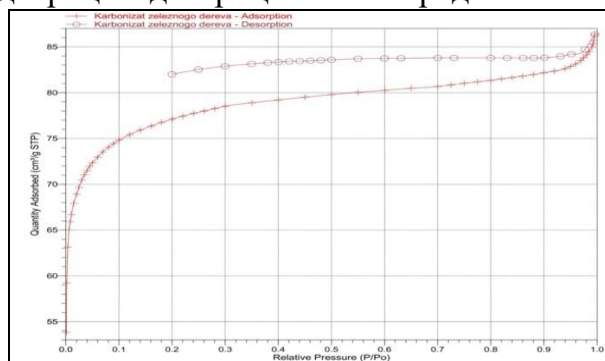


Рис. 4. Изотермы адсорбции и десорбции азота карбонизатом

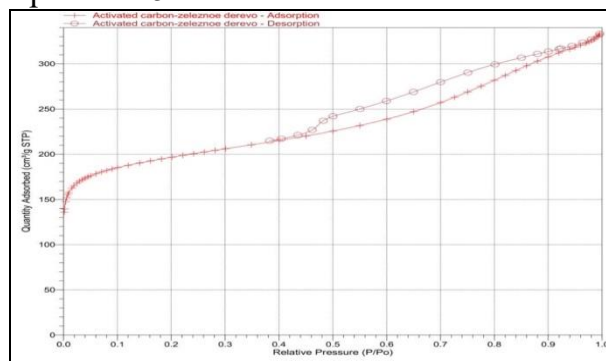


Рис. 5. Изотермы адсорбции и десорбции азота активным углем

Карбонизат характеризует крутую форму изотермы в области малых относительных давлений и выраженный гистерезис, петля которого разомкнута. Первая из этих особенностей свидетельствует о сильном взаимодействии адсорбата с адсорбентом, вторая – о наличии в карбонизате мезопор и затруднении десорбции части поглощенного адсорбата, нетипичном для большинства адсорбентов.

Распределение объема пор обоих материалов по размерам, сопоставленное на рис. 6 и 7, свидетельствует о существенном развитии пористой структуры при переходе от карбонизата к активному углю и изменении ее количественных параметров.

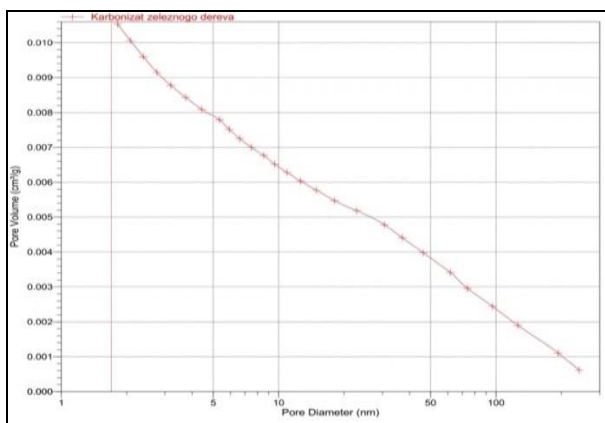


Рис. 6. Характер распределения объема пор по размерам для карбонизата

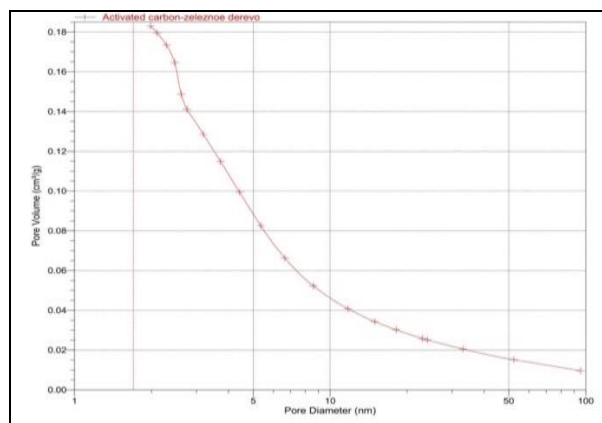


Рис. 7. Характер распределения объема пор по размерам для активного угля

В разделе 3.4 охарактеризованы пробочные продукты процессов пиролиза сырья и активации его карбонизата водяным паром.

Состав неконденсирующихся газов пиролиза древесины пуинкадо и активации его зауглероженного продукта водяным паром оценен путем периодического отбора их проб в ходе процессов с последующим их анализом на хроматографе «Цвет-500М» (газ-носитель – азот). Образование конденсатов (числитель) и неконденсирующихся газов (знаменатель) для пиролиза и активации характеризуют величины 51,3/16,14 и 61,83/24,07, соответственно. Выход и составы неконденсирующихся газов наряду с таковыми других продуктов обоих переделов характеризуют данные табл. 3.

Таблица 3

Материальные балансы операций пиролиза и активации

Продукты операции	Выход, % от прихода	
	пиролиз	активации
Уголь	29,6	13,33
Конденсат	51,3	61,83
Неконденсирующиеся газы, в том числе:	16,14	24,07
CO ₂	10,04	—
CO	1,80	—
CH ₄	2,90	9,29
H ₂	1,40	14,78
Итого:	97,04*	99,23*

*расхождения статей прихода и расхода сопряжены с принятыми допущениями о составе неконденсирующихся газов обеих стадий при оценке их массы

Конденсат пиролиза древесины железного дерева имеет плотность 1,08 кг/дм³ и буро-черный цвет, обладает резким неприятным запахом и некоторой вязкостью. Он не горюч и не образует отдельных слоев при хранении. Результаты перегонки обоих конденсатов на песчаной бане характеризуют данные табл. 4.

Неперегоняемый в указанных условиях горячий остаток пиролитического конденсата характеризуют значительный выход и температура застывания около 41 °С. Он имеет прекрасную адгезию к различным материалам (в частности, к металлам и дереву), что указывает на принципиальную возможность его использования по

направлениям, свойственным аналогичным продуктам сухой перегонки древесины. Вещественный состав наиболее массовых продуктов перегонки конденсата в работе не изучен, хотя и они, судя по литературным данным, способны иметь определенный коммерческий потенциал, так как могут содержать уксусную, муравьиную и масляную кислоты, альдегиды, ацетон, спирты, сложные эфиры и другие органические соединения наряду с водой.

Таблица 4

Характеристика погонов конденсатов операций пиролиза и активации

Конденсат операции	Показатели					
	интервал выкипания, °С	выход, % об.	примечание и цвет погона	рН	горю - чность	прозрач - ность
пиролиза	40-60	0,00	Имитация кипения	-	-	мутный
	60-97	0,00	-	-	-	мутный
	97-105*	57,90	грязно-желтый	4	-	+
	остаток**	41,40	темно-коричневый	-	+	-
активации	95-110	99,99	желтый	3	-	мутный

плотность фракции: * - 1,01, ** - 1,04 кг/дм³

Продукт перегонки конденсата процесса активации карбонизата древесины железного дерева водяным паром представляет собой слабо окрашенную воду, содержащую некоторое количество тончайшей пыли содержимого печи активации, увлекаемой эвакуируемым из них парогазовым потоком. Его характеризует величина показателя общего углерода 265 мг/л.

В разделе 3.5 отражены практически важные показатели целевых и побочных продуктов термической переработки древесины железного дерева.

Сопоставление свойств активного угля в выше условиях из древесины пуинкадо, с таковыми других активных углей на основе березы, иллюстрирует информация табл. 5. Её анализ свидетельствует, в частности, о существенном превосходстве полученного из древесины железного дерева активного угля в объеме мезопор.

Таблица 5

Сопоставление свойств активных углей на древесной основе

Марка угля	V _Σ , см ³ /г	V _{ми} , см ³ /г	V _{ме} , см ³ /г	S _{уд} , м ² /г	F, мг/г	П, %	W, %	A, %
ЖД	1,57	0,13-0,16	0,61-0,78	750-800	981	64	1,4	5
БАУ-А,	1,65-1,80	0,22-0,25	0,08-0,10	400-600	600-700	60	10	6-10
ДАК	1,4	-	-	730-800	300	-	10	6

Оценка способности продуктов к растворимости (собственному загрязнению) проведена в дистиллированной воде. Величины сухого и прокаленного остатков для сепарированных растворов составили в мг/л 188 для карбонизата и 28 для активного угля. Величинам рН водных вытяжек свойственны следующие показатели: ~5 для карбонизата и ~6 для активного угля.

Углеродные материалы, содержащие гетероатомы (в частности, N, S, O), могут обладать поверхностными функциональными группами и, следовательно, ионообменными свойствами, которые определяют, в частности, путем кислотно-основного титрования. Обе разновидности полученных целевых продуктов отличает отсутствие катионообменной способности наличие некоторых анионообменных свойств: величина COE_A для карбонизата составляют 0,36 и для активного угля – 1,24 мг-экв/г.

В том же разделе приведены основные результаты в решении ряда прикладных задач углеадсорбционной очистки от токсичных антропогенных поступлений производственных сточных вод от загрязняющих их органических примесей и ионов тяжелых металлов (ИТМ), а также эвакуируемых в атмосферу выбросов от паров летучих органических растворителей.

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

Данные рис. 8 свидетельствуют об относительно быстром поглощении н-бутанола углями в первые минуты адсорбции, далее прогрессивно затухающем вплоть до наступления равновесия. При этом для угля на основе оболочек семян манго (ОСМ) равновесие обеспечивается быстро (в течение ~15 мин.), хотя и с очень низкой величиной поглощения. Активный уголь на основе древесины железного дерева (ЖД), как видно из кинетических данных и рис. 9, лишь несколько уступает в иллюстрируемой поглотительной способности углю на кокосовой основе (СКО) и значительно превосходит угли на базе древесины березы (БАУ) и оболочек семян манго (ОСМ). Величины коэффициентов уравнений формального описания таких изотерм рис. 9 представлены в табл. 6.

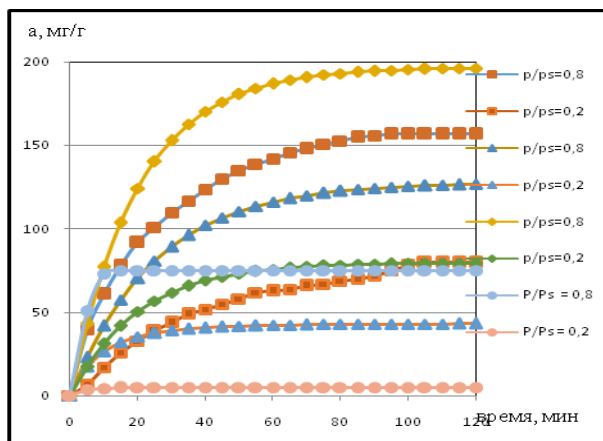


Рис. 8. Кинетика адсорбции н-бутанола при 20 °С и его содержании в ПВС, соответствующем $p/p_s = 0,2$ и $0,8$, активными углями, полученными на базе скорлупы кокосового ореха (♦), древесины ЖД (■) и березы (▲), оболочек семян манго (●)

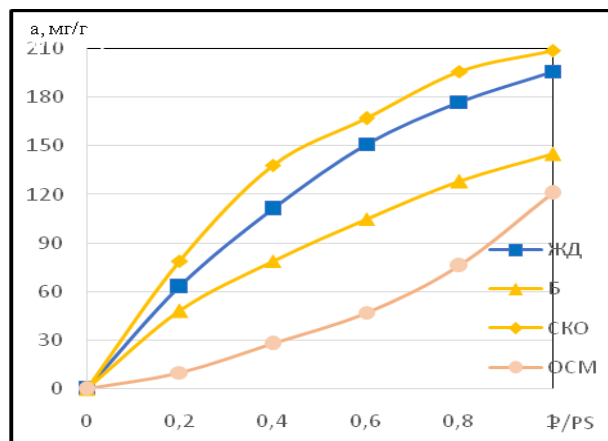


Рис.9 . Изотермы адсорбции паров н-бутанола из его смесей с воздухом при 20 °С активными углями на базе скорлупы кокосовых орехов (СКО) –♦, древесины ЖД – ■ и березы (Б) –▲, оболочек семян манго (ОСМ) –●

Величины коэффициентов уравнения $a = K(P/P_s)^n$

Коэффициент	Значение коэффициента для активного угля на базе:			
	СКО	ЖД	БАУ	ОСМ
K	222	185	147	111
n	0,6079	0,5483	0,6933	1,5122

Исследование эффективности циклического использования адсорбента, полученного из древесины пуинкадо, как это иллюстрируют результаты, представленные на рис. 10, свидетельствует, что его характеризует стабильная величина адсорбции н-бутанола (около 190 мг/г при $p/p_s=1$) в течение исследованных 10 циклов адсорбции-регенерации с удерживающей способностью примерно 40 мг/г в условиях термической десорбции при 120-150 °С. Десорбция же при 170-200 °С обеспечивает практически полное восстановление активности этого поглотителя при реализации названных 10 циклов.

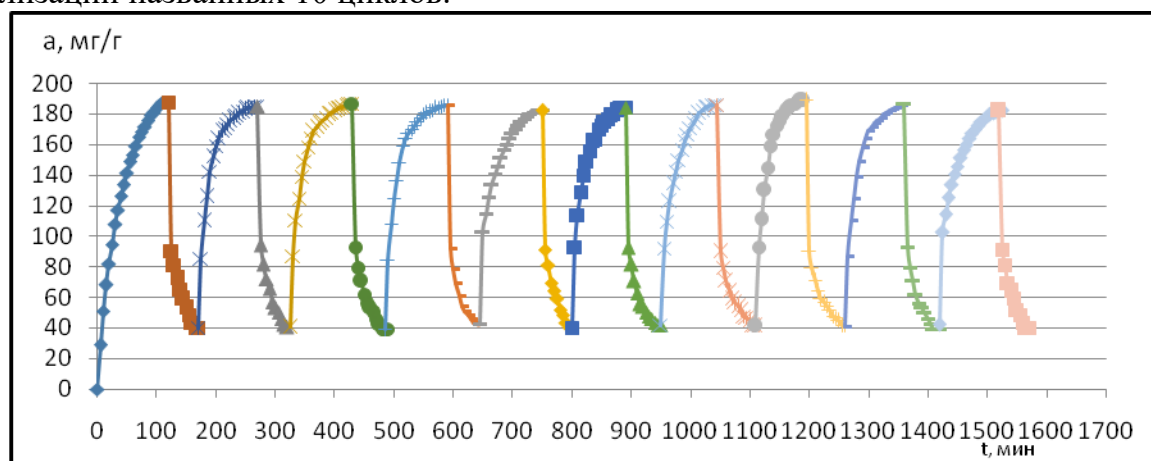


Рис. 10. Характер циклического использования активного угля на базе древесины пуинкадо при адсорбции н-бутанола из его смеси с воздухом при $P/P_s=1$

Адсорбент, полученный из отходов древесины железного дерева паровой активацией, характеризует высокая поглотительная способность в отношении низких концентраций метанола, представляющего собой один из наиболее токсичных компонентов сигаретного дыма. В табачном дыме одной сигареты, содержащем до нескольких сотен различных веществ, содержание метанола составляет в среднем 90-180 мкг. Для извлечения из сигаретного дыма его токсичных компонентов в сигаретные фильтры и сменные патроны дымовых каналов курительных трубок вводят активный уголь в количестве около 0,1 и 1 г, соответственно.

Исследованиями, выполненными совместно с АО «ЭНПО «Неорганика» с использованием активного угля, полученного активацией карбонизата ЖД водяным паром, и привлечением отраслевой методики, оценена его поглотительная способность по метанолу. Существо методики сводилось к тому, что через стандартный слой зерен угля массой 10 г пропускали воздух с концентрацией метанола 40-80 мг/м³ до его проскока с последующим установлением величины динамической активности, выраженной в мкг метанола, адсорбированного 1 г активного угля. Итоги исследования и результаты выполненного патентного поиска позволили сформулировать заявку на предполагаемое изобретение, по результатам рассмотрения которой Роспатентом выдан патент.

В том же разделе представлены результаты изучения кинетики очистки сточной воды с территории коксохимического производства АО «Москокс», характеризующейся наличием 681 и 423 мг/л сухого и прокаленного остатков соответственно и содержание органического углерода (ОУ) 84 мг/л, активным углем на базе древесины пуинкадо (рис. 11).

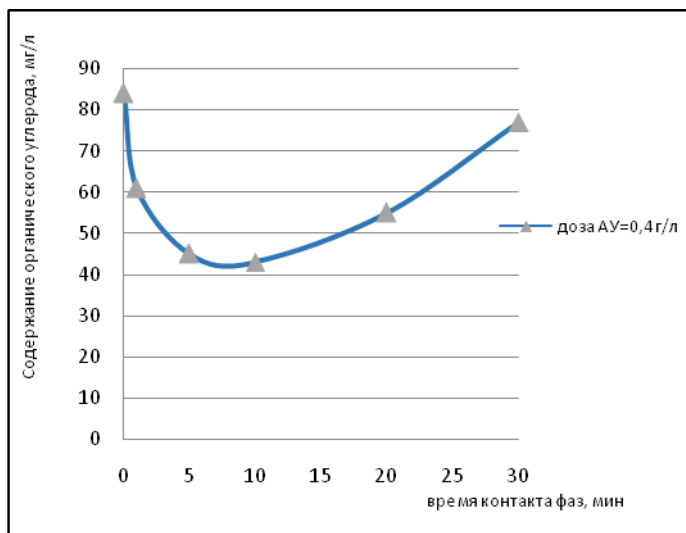


Рис. 11. Кинетика очистки сточной воды АО «Москокс» активным углем, полученным из древесины железного дерева парогазовой активацией ($Re_M = 2625$, $20\text{ }^\circ\text{C}$)

Рис. 11 четко свидетельствует о необходимости ограничения длительности обработки стока примерно 10-ю минутами, так как большая длительность обуславливает возрастание содержания в воде ОУ, что связано с явлением вытеснительной (конкурентной) адсорбции. Наряду с этим степень очистки стока невелика,

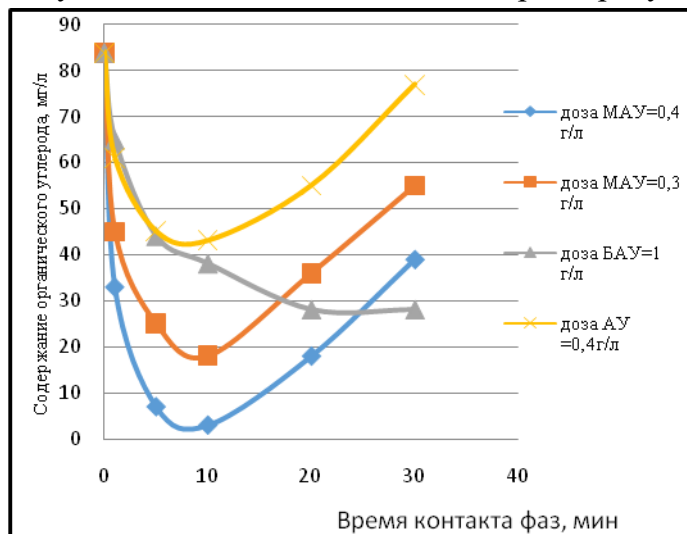
лишь немного превышая 42 %. Аналогичный повторный контакт прошедшей обработку воды со свежим адсорбентом увеличивает ее весьма незначительно, а отмеченное выше отсутствие сколько-либо выраженной катионообменной способности полученного адсорбента ограничивают сферу его возможного использования.

Обработка сточной воды ПК «Киндекор» тем же активным углем в тех же условиях контакта фаз, практически не обеспечила снижения концентрации в ней органического углерода.

В действующих производствах активных углей неизбежно образуются непреднамеренные потери целевых продуктов в основном в виде дисперсных материалов (случайные просыпы, продукты уборки и т.п. карбонизатов и активных углей), являющиеся отходами. Охарактеризована способность таких отходов в виде порошков фракции 1-2 мм к фиксации плавающего дизельного топлива (пленки толщиной 0,14, 0,28 и 0,42 мм, дозы угля 1,4, 2,8, 4,2 и 5,6 мг/см²). Установлено, что максимальную фиксацию этого нефтепродукта обеспечивают доза 42 и 28 мг/см² карбонизата и активного угля при толщине пленки 0,14 мм и длительности обработки 30 мин. Регенерация удаленных с поверхности воды конгломератов «агент-нефтепродукт» с использованием его обработки CCl_4 с последующей отгонкой остатка растворителя в сушильном шкафу при $110\text{ }^\circ\text{C}$ до постоянной массы обеспечивает незначительное падение фиксирующей способности карбонизата в первые 2-3 цикла и практическое постоянство этого показателя при использовании отходов активного угля.

В разделе 3,6 охарактеризованы результаты изучения модифицирования свойств поверхности полученного углеродного адсорбента его импрегнированием азотсодержащими веществами (мочевина, тиомочевина и роданид аммония) с

обеспечиваем 5 %-ного содержания азота) с последующей термообработкой в режиме: интенсивность нагревания 5 °С/мин до 600 °С и выдержка 30 мин. Результаты этих исследований, характеризующиеся данными табл. 7, свидетельствуют о



практической неизменности объема сорбирующих пор импрегнированных продуктов и возрастании их катионообменной способности, причем наиболее результативным в плане ее увеличения является использование тиомочевины.

Рис. 12. Сопоставительная кинетика очистки стока активными углями на древесной основе (МАУ- модифицированный активный уголь из ЖД, БАУ- березовой активный уголь, АУ- Парогазовой активный уголь из ЖД)

Таблица 7

Итоги пиролиза модифицированных активных углей

Модификатор	V_{Σ} , cm^3/g	V_{SH20} , cm^3/g	V_{SC6H6} , cm^3/g	V_{SCCl4} , cm^3/g	J, (мг/г)	МГ, (мг/г)	Выход, %	Величина COE, мг-экв/г	
								COE _(К)	COE _(А)
*	1,57	0,13	0,78	0,67	981	250	40,4 ^a	0	1,24
Мочевина	1,59	0,11	0,75	0,68	970	269	94,0 ^b	0,96	3,2
Тиомочевина	1,61	0,15	0,71	0,71	940	234	97,3 ^b	2,68	0,97
Роданид аммония	1,65	0,14	0,69	0,65	933	240	99,0 ^b	1,15	1,54

* без добавления модификатора, а – выход по отношению к карбонизату, b – выход по отношению к загруженному активному углю

Они свидетельствуют, что обе дозы модифицированного угля (МАУ) обеспечивают глубокую очистку стока АО «Москок», демонстрируя очевидное преимущество по сравнению с активными углями парогазовой активации и БАУ.

Следует однако подчеркнуть, что охарактеризованные выше обстоятельства (см. рис. 11 и комментарии к нему) свойственны и процессу, реализуемому с использованием модифицированного угля. Они же исключают целесообразность организации процесса очистки в динамических условиях путем фильтрования сточной воды через стационарный слой зерен адсорбента.

Модифицированный активный уголь обеспечивает и достаточно глубокую очистку сточной воды ПК «Киндекор», как это иллюстрируют данные рис. 13, также свидетельствующие о преимуществе использования МАУ по сравнению с углем БАУ.

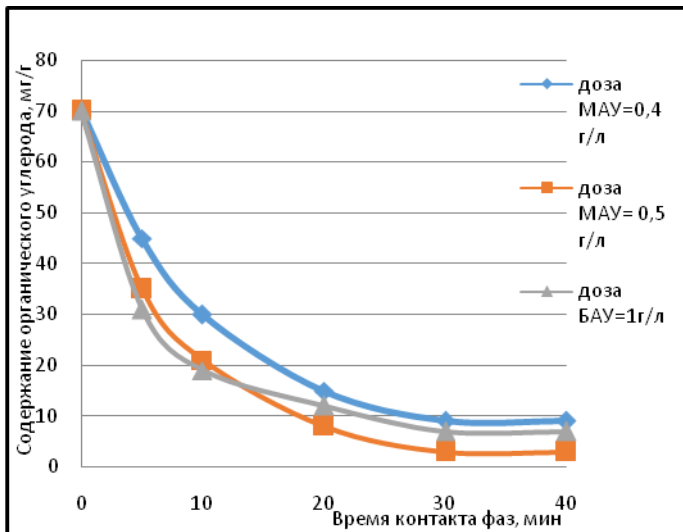


Рис. 13. Кинетика очистки сточной воды ПК «Киндекор» углями МАУ и БАУ

Характер и эффективность циклического использования модифицированного угля на примере обработки стока АО «Москокс» иллюстрируют данные рис. 14, где эксперимент выполнен с использованием его порошка фракции 2-4 мм дозой 0,4 г/л при 20-22 °С, $Re_m = 2625$ и времени контакта фаз в каждом цикле 10 мин. Информация рис. 14 свидетельствует о том, что обеспечиваемая степень очистки существенно ниже таковой, иллюстрируемой рис. 12, что обусловлено использованием более крупной фракции зерен поглотителя, и, как следствие, возросшим влиянием на процесс фактора внутренней диффузии.

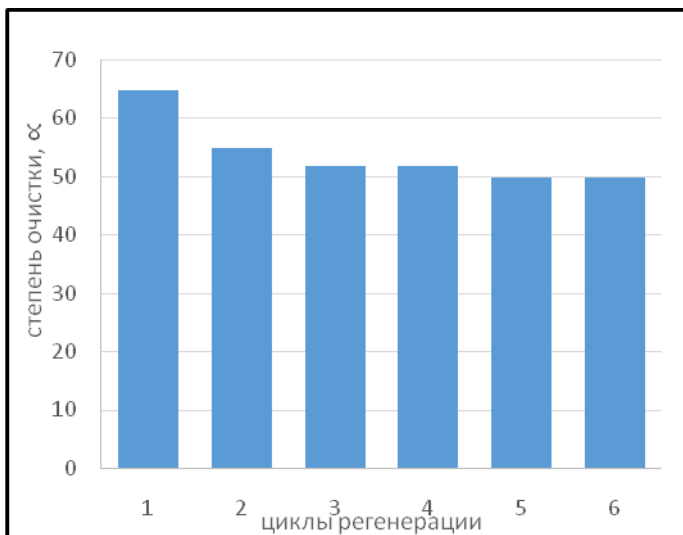
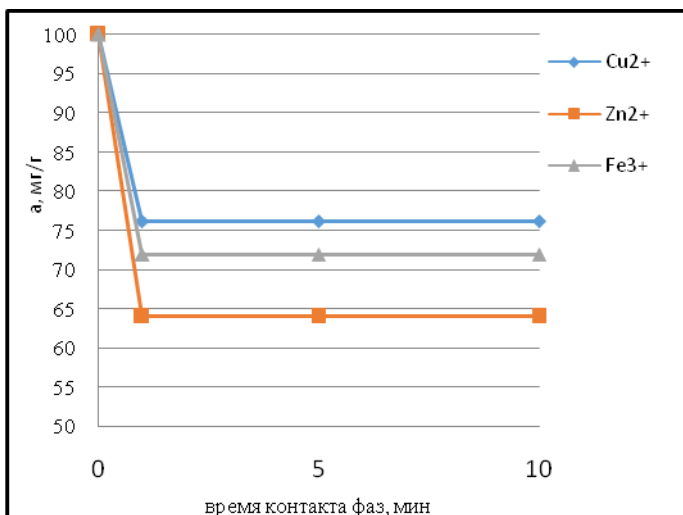


Рис. 14. Циклическое пользование модифицированного активного угля при очистке стока АО «Москокс»



Модифицирование обеспечивает и возможность использования модифицированного угля для извлечения из сточных вод ионов тяжелых металлов (ИТМ). С целью оценки эффективности такого использования фракцию МАУ (размер зерен 0,1-0,2 мм, $Re_m = 2625$) контактировали с индивидуальными водными растворами ионов Cu^{2+} , Zn^{2+} и Fe^{3+} концентрацией 100 мг/л при комнатной температуре. Полученные результаты характеризует информация рис. 16.

Рис. 16. Кинетики адсорбции ИТМ

Данные рис. 16 свидетельствуют о весьма быстрой (практически линейной) кинетике ионообменной фиксации изученных катионов, завершающейся в пределах двух-трех минут. Они же указывают на максимальную эффективность очистки раствора, содержащего ионы Zn^{2+} , хотя и она при однократном контакте фаз не

превышает ~37 %. Еще меньшая глубина очистки имеет место для ионов Fe^{3+} (~29 %) и Cu^{2+} (~25 %).

В главе 4 представлена аппаратурно-технологическая схема предлагаемой переработки отходов древесины пуинкадо на активные угли (рис. 17) и выполнена ориентировочная технико-экономической оценка разработанной технологии, результаты которой характеризуют данные табл. 9.

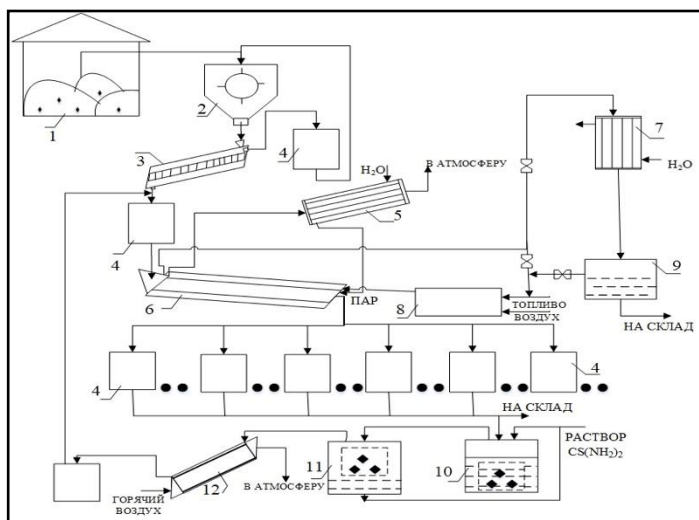


Рис. 17. Принципиальная аппаратурно-технологическая схема производства активных углей на базе отходов древесины пуинкадо:

1 – сырьевой склад, 2 – молотковая дробилка, 3 – грохот, 4 – стальные емкости для твердых материалов, 5 – котел-утилизатор, 6 – агрегат термической обработки, 7 – теплообменник-конденсатор, 8 – топка, 9 – емкость для разделения фаз, 10 – емкость для импрегнирования угля, 11 – емкость для отделения раствора импрегната

Таблица 9

Некоторые технико-экономические показатели производства 1000 т/год активных углей из отходов древесины пуинкадо

Наименование показателя	Един. измерения	Норма расхода на 1 т продукта	Всего за год	Цена за единицу, US \$	Общая стоимость, US \$
1	2	3	4	5	6
Сырье (древесина пуинкадо)	т	8,(3)	8333,(3)	25	208333,(3)
Топливо (соляровое масло)	л	10	10000	0,56	5600
Электроэнергия	кВт-ч	3420,4	3420400	0,08	273632
Капитальные затраты	\$				384019,68
Годовой фонд заработной платы	\$				70800
Амортизационные отчисления	\$				32411,26
Содержание и эксплуатация оборудования	\$				63046,79
Себестоимость производства	\$			621,412	621412,09
Приведенные затраты	\$			120,65	
Оптовая цена	\$			1000	
Экономический эффект	\$				378587

Выводы

1. Обоснована возможность переработки на активные угли крупнотоннажных отходов древесины пуинкадо (железного дерева), образующихся на деревообрабатывающих предприятиях республики Союз Мьянма.
2. Выполнен литературный обзор по проблеме получения из древесного сырья активных углей и на его базе обоснована перспективность организации и проведения исследований, направленных на оценку рациональности переработки названных отходов пиролизом с активацией получаемого карбонизата водяным паром.
3. С использованием термографии, метода молекулярных щупов, весового и химического анализов установлены закономерности влияния на выход, пористую структуру и сорбционную способность целевых продуктов значений величин параметров, управляющих операциями пиролиза и активации, обоснованы их оптимальные условия, обеспечивающие рациональное сочетание выхода и поглотительных свойств целевых продуктов.
4. Оценены показатели технических характеристик целевых и побочных продуктов обеих операций и сведены их материальные балансы; обсуждены возможные направления использования побочных продуктов
5. Пористая структура целевых продуктов изучена методом низкотемпературной адсорбции азота, по данным которого прослежен характер ее эволюции при переходе от карбонизата к активному углю.
6. Обоснована возможность совершенствования поглотительных свойств активного угля паровой активации в отношении извлечения из сточных вод органических примесей и ионов тяжелых металлов его модифицированием тиомочевинной с последующей термической обработкой.
7. Сопоставительными исследованиями полученных активных углей и ряда углей на древесной базе обосновано преимущество их использования в решении задач очистки воздуха от паров летучих органических растворителей (н-бутанола и метанола, в частности) и сточных вод от загрязняющих веществ. Предложены эмпирические уравнения, формально описывающие кинетику и равновесие в ряде изученных систем.
8. Выполнена ориентировочная технико-экономическая оценка предлагаемой переработки отходов древесины железного дерева с получением 1000 т в год активных углей, свидетельствующая о целесообразности реализации такого производства, представляющего возможность обеспечения прибыли значительных размеров.

Список публикационных работ по теме диссертации

1. Наинг Линн Сое, Зин Мое, Со Вин Мьинт, Клушин В.Н. Термографическое исследование отходов производства мебели // Успехи в химии и химической технологии, 2016, том XXX, № 9 (178), с. 67-69.
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. Наинг Линн Сое, Зин Мое, Со Вин Мьинт, Нистратов А.В., Клушин В.Н. Сопоставительные характеристики активных углей, полученных на основе отходов механической обработки железного дерева // Труды III всероссийской научной конференции (с международным участием) «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов» г. Иваново. 26-30.06.2018. С. 151-153.
5. Наинг Линн Сое, Зин Мое, Со Вин Мьинт, Клушин В.Н. Поглощительные свойства наноструктурированных адсорбентов на основе отходов разделки древесины пуинкадо // Материалы международной конференции «Химическая технология функциональных наноматериалов» М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 30.11-01.12.2017. С. 187-188.
6. Наинг Линн Сое, Зин мое, Со Вин Мьинт, Нистратов А.В., Клушин В.Н. Исследование переработки отходов разделки стволов железного дерева на активные угли // Сборник статей научно-практической конференции с международным участием «Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность – 2018» Севастополь.24-27.09.2018С. 470-473.
7. Наинг Линн Сое, Зин Мое, Со Вин Мьинт, Нистратов А.В., Клушин В.Н. Показатели выхода и состава побочных продуктов получения активных углей из древесины пуинкадо // Успехи в химии и химической технологии. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2018. Т. XXXII. № 9. С. 67-69.
8. Клушин В.Н., Мухин В.М., Наинг Линн Сое, Зин Мое, Со Вин Мьинт, Нистратов А.В. Способ получения активного угля на основе древесного сырья // патент РФ № 2675569; 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